Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Done

№ 5
МАЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1956

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Подписано к печати 28/VI-1956 г. Т-06719. Формат бумаги 70×108[1]/16 Бум. л. 4
Печ. л. 10,96 Уч.-изд. л. 12,2 Тираж 3750 экз. Зак. 287

2-я типография Издательства Академии наук СССР.
Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

Ю. М. КЕССЛЕР

БЫСТРЫЕ НЕИОННЫЕ РЕАКЦИИ ОБМЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЯ В НЕВОДНОЙ СРЕДЕ

В процессе изучения физико-химических свойств растворов галогенидов ртути и олова в бензоле и нитробензоле нами было обнаружено, что в растворах $Hg(Hal)_2 — SnJ_4$ — растворитель ($Hal = Cl$, Br) между $Hg(Hal)_2$ и SnJ_4 происходит обмен галоидом, ведущий к образованию HgJ_2. Эта реакция происходила при добавлении твердой соли $Hg(Hal)_2$ к бензольному или нитробензольному раствору SnJ_4 при комнатной температуре. Как только основная масса $Hg(Hal)_2$ растворялась (при встряхивании раствора), во всем объеме раствора начиналось образование мелких желтых кристалликов, выпадавших в осадок. По мере стояния (около 1 часа) осадок приобретал красный цвет. Аналитически и по наличию превращения при 127° [1, 2] осадок был идентифицирован с HgJ_2. Количество осадка соответствовало количеству HgJ_2, образовавшемуся по реакции

$$SnJ_4 + 2Hg(Hal)_2 \rightarrow Sn(Hal)_4 + 2HgJ_2 \quad (1)$$

за вычетом растворимости HgJ_2 при данных условиях.

Изучение кинетики испарения растворителя из растворов $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 и SnJ_4 в бензоле показало, что они подчиняются закону Рауля вплоть до насыщения и что по достижении насыщения соответствующие галогениды кристаллизуются без растворителя *. Исследованием электропроводности этих же растворов установлено, что она такова же, как и чистого бензола — $\chi < 10^{-8}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$: то же было установлено и для растворов типа $Hg(Hal)_2 — SnJ_4 — C_6H_6$ (после выпадениея осадка) и $HgJ_2 — SnJ_4 — C_6H_6$.

С нитробензолом хлорная ртуть образует, по литературным данным, инконгруэнтно плавящееся соединение [4]; бромная ртуть [4] и иодная ртуть [2] дают простые эвтектики. Для четырехиодистого олова данных нет. Нами установлено, что эти галогениды образуют с нитробензолом проводящие растворы, имеющие при 30° удельную электропроводность в 0,1 мол.% растворе: $HgCl_2 — 2{,}0 \cdot 10^{-6}$; $HgBr — 1{,}2 \cdot 10^{-6}$; $HgJ_2 — 1{,}2 \cdot 10^{-6}$ и $SnJ_4 — 4{,}3 \cdot 10^{-5}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Добавка иодной ртути к раствору SnJ_4 повышает электропроводность, которая достигает максимального значения $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ при отношении числа молей $HgJ_2 : SnJ_4 = 0{,}1$ и с дальнейшим увеличением его практически не изменяется. Цвет раствора при добавлении HgJ_2 изменяется от темномалинового до чайнорозового. Добавление $HgCl_2$ или $HgBr_2$ к растворам $SnJ_4 — C_6H_5NO_2$ изменяет их электропроводность (измерено после выпадения осадка HgJ_2) до соответствующих значений ее в растворах $HgJ_2 — SnJ_4 — C_6H_5NO_2$.

Цвет раствора SnJ_4 в нитробензоле обратимо изменяется при нагревании его до 60—70° с темномалинового до красновато-оранжевого, а электропроводность растет вплоть до насыщения (при 30°). При электролизе

* Из эбуллиоскопических измерений Вальден нашел, что для раствора SnJ_4 в бензоле фактор Вант-Гоффа $i = 1$ [3].

раствора HgJ_2 — SnJ_4 — $C_6H_5NO_2$ при напряжении на электролизере 5V и токе 10^{-4} А на аноде плотным слоем осаждалась HgJ_2, а прикатодный слой жидкости окрашивался в малиново-фиолетовый цвет. Эти данные указывают на наличие комплексообразования в растворах.

Несмотря на такое различие свойств бензольных и нитробензольных растворов, видимое течение в них реакции осаждения иодной ртути одно и то же. Это свидетельствует, повидимому, о том, что межмолекулярное взаимодействие в нитробензоле недостаточно для заметного изменения тех свойств молекул галогенидов, которые определяют течение этой реакции. Обращает на себя внимание и тот факт, что скорость ее имеет порядок скорости реакций ионного обмена, несмотря на полное отсутствие ионов в бензольных растворах (данные по электропроводности) и на отсутствие ионов J^- в нитробензольных растворах (данные по электролизу), особенно если учесть, что даже изотопный обмен $Br_2^* \rightleftarrows HgBr_2$ (в сероуглероде) протекает за 2,5 мин. [5]. Правда, иод в SnJ_4 значительно подвижней: обмен $J_2^* \rightleftarrows SnJ_4$ в CCl_4 при 0° протекает быстрее, чем за 7 сек. [6]. Из реакций, сколько-нибудь подобных описанным, нам известны только реакции образования $GeClBr_2J$ и $GeCl_2BrJ$, образование которых происходит в смесях $GeCl_4$ — $GeBr_4$ — GeJ_4 и существование которых установлено на основании изучения раман-спектров смесей [7], и реакция образования $SnCl_2J_2$ по уравнению

$$SnCl_4 + SnJ_4 \rightleftarrows 2\,SnCl_2J_2, \qquad (2)$$

образование которого в смеси $SnCl_4$ — SnJ_4 установлено по данным криоскопических и эбуллиоскопических измерений [8]. Попытка выделения $SnCl_2J_2$ при охлаждении смеси или испарении смешанного растворителя успеха не имела [8]. Принимая во внимание данные этой работы, можно предположить, что в нашем случае реакция протекает не по уравнению [1], а по следующему уравнению

$$SnJ_4 + Hg\,(Hal)_2 \rightarrow Sn\,(Hal)_2J_2 + HgJ_2. \qquad (3)$$

Очевидно, что расчет количества осадка по уравнениям (1) и (3) дает одинаковый результат, так как стехиометрические коэффициенты при $Hg(Hal)_2$ и HgJ_2 в уравнении (1) при расчете сокращаются.

Выпадение в осадок иодной ртути в виде неустойчивой при комнатной температуре желтой модификации может быть поставлено в связь со строением ее молекулы и структурой обеих модификаций. Молекулы HgJ_2 линейны (в парах); в кристаллах красной модификации каждый атом ртути тетраэдрически окружен четырьмя атомами иода [9]. Желтая модификация кристаллизуется в структуре $HgBr_2$, в которой присутствуют линейные молекулы $HgBr_2$, и каждый атом ртути имеет два атома брома в качестве ближайших соседей и еще четыре — на большем расстоянии, образующих в общей сложности сильно искаженный октаэдр; соответствующие расстояния в желтой модификации HgJ_2 составляют 2,62 и 3,46 Å [10]. Можно предположить, что кристаллизация из раствора неустойчивой желтой модификации связана с выгодностью сохранения линейной конфигурации молекул HgJ_2. Отметим, что при охлаждении на воздухе HgJ_2, нагретой выше температуры превращения, желтая модификация сохраняется при комнатной температуре свыше 1 часа без перехода в устойчивую модификацию (по нашим опытам).

Отсутствие необходимых термохимических данных не позволило оценить тепловой эффект описанных реакций, однако имеющихся данных достаточно, чтобы утверждать, что он должен быть заметно экзотермичным.

В заключение отметим, что, по нашему мнению, описанные реакции представляют существенный интерес для теории переходного состояния

как пример очень быстрых реакций (см., например, [11]), а также с точки зрения их молекулярного механизма. В этой связи нами намечено их термохимическое и кинетическое изучение.

Автор выражает глубокую признательность А. Ф. Капустинскому за ценные указания при обсуждении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Изучена электропроводность двойных и тройных смесей $Hg(Hal)_2$ ($Hal = Cl, Br$) и SnJ_4 с бензолом и нитробензолом и кинетика испарения растворителя из двойных смесей $Hg(Hal)_2$ — бензол и SnJ_4 — бензол.

2. Показано, что в смесях $Hg(Hal)_2$ — SnJ_4 — растворитель происходит мгновенный обмен галоидом, приводящий к образованию HgJ_2.

3. Показано, что этот обмен не связан с наличием в растворах ионов или устойчивых комплексов и не зависит от различия свойств данных растворителей.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
и
Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
4. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Benton, R. Cool, J. Phys. Chem. 35, 1762 (1931).
2. A. Smits, S. C. Bokhorst, Z. phys. Chem. 89, 374 (1915).
3. P. Walden, Bull. Acad. Sci. Petersbourg, [6], 1161 (1914).
4. L. Mascarelli, U. Ascoli, Gazz. 37, 1, 125 (1907).
5. D. L. Douglas, R. A. Cooley, D. M. Yost, J. Am. Chem. Soc. 71, 3238 (1949).
6. M. Kahn, A. J. Freedman, J. Am. Chem. Soc. 76, 929 (1954).
7. M. L. Delwaulle, C. r. 238, 84 (1954).
8. M. G. Raeder, Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Skrifter № 3, 1 (1929); цитировано по C. A. 25, 17 (1931).
9. А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, ИЛ, М., 1948.
10. V. S. Gorskii, Phys. Z. Sowjetunion, 5, 367 (1934).
11. Н. И. Кобозев, ЖФХ 28, № 12, 2234 (1954).)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

Р. Е. МАРДАЛЕЙШВИЛИ, Г. Б. ПАРИЙСКИЙ, В. А. ПОЛТОРАК, В. В. ВОЕВОДСКИЙ

РЕАКЦИЯ АТОМОВ ДЕЙТЕРИЯ С АЛКЕНАМИ

ЗАВИСИМОСТЬ ДЕЙТЕРИЗАЦИИ МЕТАНА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ ДЕЙТЕРИЯ В СИСТЕМЕ

В иностранной литературе до настоящего времени считается общепризнанным, что глубокая дейтеризация продуктов, образующихся при реакциях атомов и молекул дейтерия с различными органическими соединениями, обуславливается обменом свободных радикалов, получающихся в этих условиях с атомами дейтерия [1, 2]. Например для метильных радикалов реакция обмена обычно записывается следующим образом

$$\left.\begin{array}{l}\dot{C}H_3 + D \rightleftarrows \dot{C}H_2D + H \\ \dot{C}H_2D + D \rightleftarrows \dot{C}HD_2 + H\end{array}\right\} \quad (1)$$

и т. д.

В нашей первой работе [3] было установлено, что обмен радикалов с дейтерием, по крайней мере в случае генерирования их путем взаимодействия алкенов с атомами водорода (H или D), образующимися при диссоциации водорода (H_2 или D_2) по методу разрядной трубки, осуществляется с молекулами дейтерия, но не с атомами D. Поэтому приведенную в качестве примера реакцию обмена метильных радикалов следует записывать следующим образом:

$$\left.\begin{array}{l}\dot{C}H_3 + D_2 \rightleftarrows \begin{array}{c}H \\ | \\ H - C \cdots D \\ |\quad\;\; \vdots \\ H \cdots D\end{array} \rightleftarrows \dot{C}H_2D + HD \\ \dot{C}H_2D + D_2 \rightleftarrows \begin{array}{c}H \\ | \\ D - C \cdots D \\ \vdots\quad\;\; \vdots \\ H \cdots D\end{array} \rightleftarrows \dot{C}D_2H + HD\end{array}\right\} \quad (2)$$

Вследствие большой скорости процессов типа (2) явление обмена может быть использовано в качестве нового метода идентификации свободных радикалов. Так, например, этот метод был применен [4, 5] для доказательства изомеризации некоторых свободных радикалов, сопровождающейся миграцией свободной валентности:

$$-\dot{C}H - CH_2 - CH_2 - \rightleftarrows - CH_2 - CH_2 - \dot{C}H - \quad (3)$$

В этом исследовании, в частности было установлено, что глубокий обмен продуктов реакции наблюдается даже в случае генерирования радикалов в системе $\{(H + H_2 + Ar) + \text{алкен}\} + D_2$ (т. е. алкен примешивался по ходу струи раньше, чем дейтерий). В этих условиях образование атомов дейтерия по реакции

$$H + D_2 \rightleftarrows HD + D \quad (4)$$

не может иметь места, поскольку в том месте, где к струе примешивается дейтерий, атомы водорода отсутствуют ввиду протекания реакций:

$$H + \text{алкен} \rightarrow \dot{R};$$
$$H + \dot{R} \rightarrow \dot{R}_1 + \dot{R}_2;$$
$$H + H + M \rightarrow H_2 + M^*,$$

в которых расходуются в основном все атомы водорода. Этот результат подтверждает сделанный ранее [3] вывод о том, что обмен атомов водорода в радикалах на дейтерий обусловлен реакцией этих радикалов с молекулами дейтерия.

Настоящая работа была поставлена с целью изучения роли атомов D в дейтеризации конечных продуктов, при этом, кроме результатов, имеющих самостоятельный интерес, получены новые данные, подтверждающие реальность процесса обмена радикалов с молекулами D_2. Нам казалось целесообразным привести эти данные в настоящей статье также и потому, что в опубликованной недавно обширной монографии [2] Стиси, рассматривая результаты нашего первого исследования, высказал ничем не обоснованное сомнение относительно возможности предложенного нами механизма обмена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. При постановке настоящей работы нам казалось, что путем изучения зависимости выхода и дейтеризации конечных продуктов от концентрации атомов D возможно установить, во-первых, роль атомов D в образовании и обмене тех или иных радикалов и, во-вторых,— роль атомов D и различных радикалов, получающихся при их помощи в образовании и дейтеризации конечных продуктов. С этой целью нами исследована дейтеризация метана, образующегося в системах $(D + D_2)$ + алкен, где алкен — C_2H_4, C_3H_6, i-C_4H_8, при различных концентрациях атомов дейтерия и особенно его дейтеризация при $[D] \rightarrow 0$.

Рассмотрим вопрос о дейтеризации метана, образующегося при чрезвычайно малых концентрациях атомов дейтерия, поскольку это дает возможность установить, каким из двух механизмов обмена — атомным или молекулярным — нам следует пользоваться при анализе данных, полученных в опытах с высокой концентрацией атомов D. Дейтеризация метана при $[D] \rightarrow 0$ должна быть различной в зависимости от того, идет ли обмен свободных радикалов при взаимодействии преимущественно с атомами или же молекулами дейтерия. В обоих случаях дейтеризация метана может быть вычислена, согласно схемам атомного и молекулярного обмена.

а) $(\% D_M)_{[D] \rightarrow 0}$ — согласно схеме атомного обмена.

Наиболее вероятный механизм образования метана, например в системе $(D + D_2) + C_2H_4$, в условиях наших опытов (давление газов в струе ~ 1 *мм* рт. ст., $t = 20$—$25°$), повидимому, следующий:

$$0.\quad D + C_2H_4 \rightarrow CH_2D - \dot{C}H_2$$
$$1.\quad CH_2D - \dot{C}H_2 + D \rightarrow 2\,\dot{C}H_2D$$
$$2.\quad \dot{C}H_2D + CH_2D - \dot{C}H_2 \rightarrow \begin{cases} ^1/_3 & CH_2D_2 + CH_2 = CH_2 \\ ^2/_3 & CH_3D + CHD = CH_2 \end{cases} \qquad (5)$$

Реакции

$$3.\quad \dot{C}H_2D + D + M \rightarrow CH_2D_2 + M^*$$
$$4.\quad \dot{C}H_2D + D_2 \rightarrow CH_2D_2 + D,$$

по которым также может образовываться метан, практически не должны конкурировать с реакцией (5, 2); реакция (5, 3) из-за незначительной

концентраци атомов D в системе (при [D]→0) и необходимости тройных соударений, а реакция (5,4) из-за энергии активации, равной 8 *ккал* ($E_2 \approx 0$). Поэтому эти реакци можно не учитывать. Мы не учитываем также возможность реакции изотопного обмена

$$\dot{C}H_2D + D \rightleftarrows \dot{C}HD_2 + H,$$

поскольку при [D]→0 она не может идти со сколько нибудь заметной скоростью ввиду того, что подавляющее большинство атомов D в этих условиях расходуется на реакцию (5,0).

Таким образом, можно считать, что метан образуется исключительно по реакции (5,2) и тогда его дейтеризация не должна превосходить

$$(\% D_M)_{[D]\to 0} = \frac{1/3 \times 2 + 2/3 \times 1}{4} \times 100 = 33\%$$

б) $(\% D_M)_{[D]\to 0}$ согласно схеме молекулярного обмена.

В этом случае механизм образования радикалов $\dot{C}H_2D$ тот же, что и приведенный выше. Из-за наличия в системе большого избытка молекул D_2 по сравнению с количеством метильных радикалов, последние обмениваются до создания равновесной смеси радикалов

$$\dot{C}D_3 + \dot{C}D_2H + \dot{C}H_2D + \dot{C}H_3,$$

которую мы обозначим через $\dot{C}\mathscr{D}_3$. Такой же обмен будут испытывать и другие радикалы, образующиеся в системе, например

$$CH_2D - \dot{C}H_2 \xrightarrow{D_2} CH_2D - \dot{C}\mathscr{D}_2.$$

Диспропорционирование обмененных метильных радикалов по реакции типа (5,2), т. е. в данном случае реакция

$$\dot{C}\mathscr{D}_3 + CH_2D - \dot{C}\mathscr{D}_2 \rightarrow \begin{matrix} 1/3 \\ 2/2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} C\mathscr{D}_3D + CH_2 = C\mathscr{D}_2 \\ C\mathscr{D}_3H + CHD = C\mathscr{D}_2 \end{matrix} \right\} \qquad (5,2)$$

приводит к образованию метана, дейтеризация которого может быть вычислена из значения дейтеризации метильных радикалов ($\% D_{\dot{C}\mathscr{D}_3}$) и D — состава тяжелого водорода, пропускаемого через заряд

$$(\% D_M)_{[D]\to 0} = 3/4 (\% D_{\dot{C}\mathscr{D}_3}) + 1/4 \cdot 1/3 \cdot (\% D). \qquad (6)$$

Поскольку в наших опытах через разрядную трубку пропускалась смесь водорода с дейтерием, содержащая 96,5% тяжелого изотопа, то

$$\% D = 96{,}5\% \text{ и } \% D_{\dot{C}\mathscr{D}_3} \approx (0{,}965)^3 \cdot 100 \approx 90.$$

Подставляя эти значения в уравнение (6), получаем

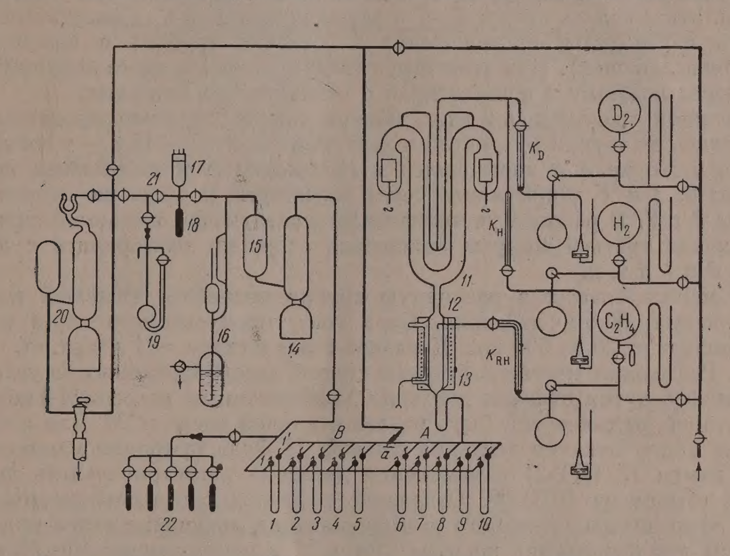
$$(\% D_M)_{[D]\to 0} = 75{,}5\%$$

Таким образом, согласно схеме атомного обмена, дейтеризации метана, образующегося в системе ($D + D_2$) + C_2H_4 при [D]→0, не должна превосходить 33%, тогда как по схеме молекулярного обмена она может достигать величины 75,5%.

В опытах с изобутиленом и пропиленом дейтеризация метана, согласно обеим схемам, должна отличаться от рассчитанных выше значений,

поскольку она определяется вероятностью насыщения метильного радикала атомом D изобутильного или пропильного радикала соответственно. Однако во всех трех случаях обмен метильных радикалов (т. е. $\% D_{CD_3}$) должен быть одинаковым и равным по схеме атомного обмена 33% и по схеме молекулярного обмена 90%.

2. Схема установки, на которой проводились опыты, приведена на фиг. 1. К струе частично диссоциированного действия вне зоны электроразряда примешивался алкен. Далее смесь газов вместе с продуктами реакции пропускалась через одну из пяти ловушек *6—10*, соединенных параллельно, снабженных кранами и охлаждаемых жидким азотом. В ка-



Фиг. 1. Схема установки для изучения реакций в системе $(D + D_2)+$ + алкен: *1—10* — ловушки с кранами 1,1'—10,10'; *11* — разрядная трубка; *12* — реакционный сосуд с электрической печкой *13*; *14* — диффузионный ртутный насос для перекачки газов из ловушек в колбу 15; *16* — манометр Мак-Леода; *17* — манометрическая лампа ЛТ-2; *18* — отросток для вымораживания газов; *19* — манометр; *20* — диффузионный ртутный насос с ловушкой и форвакуумной колбой; *21* — краны вакуумные; *22* — «гребенка» для перенесения образцов газов на масс-спектрометр для анализа; K_D, K_H и K_{RH} — градуированные капилляры для подачи газов из соответствующих колб

ждой из этих ловушек вымораживались конденсируемые продукты, образующиеся под воздействием атомов дейтерия, концентрация которых определяется током, пропускаемым через разряд ($[D] \sim \sqrt{J}$...[6]).

Струя газов, не конденсирующихся при температуре жидкого азота (метан+дейтерий), пропускалась далее через одну из следующих пяти ловушек *1—5*, подобных описанным выше, но заполненных активированным углем. При этом из струи улавливался весь метан и значительная часть дейтерия. Наличие такой системы ловушек позволило нам получать пять проб продуктов реакции в одном опыте в условиях, исключающих невоспроизводимость между опытами.

Перед проведением опыта установка вместе с ловушками откачивалась до давления 10^{-6} *мм* рт. ст., причем обезгаживание угля производилось при прогреве кварцевых ловушек *1—5* в пламени ручной газовой паяльной горелки. Затем все краны закрывались, а кран *a* переводился в положение *A* для откачки разрядной трубки и реакционного сосуда, ми-

ную ловушки. Затем через разрядную трубку периодически пропускалась струя водорода и включался разряд при токе 400—500 mA. Этим достигалось прогревание электродов, способствующее полной откачке с них возможных загрязнений. Такая тренировка электродов производилась несколько раз и заканчивалась в разряде дейтерия. Дейтерий до поступления в разрядную трубку пропускался через ловушку, охлаждаемую жидким азотом для удаления из него паров смазки и ртути.

После установления струи дейтерия включалась подача алкена — этилена, пропилена или изобутилена *, а через разряд пропускался ток определенной силы, регулируемой напряжением на электродах. Через 2—3 мин. открывались краны *1—6* и затем краны *1′* и *6′*. Сразу после этого кран *a* переводился из положения *A* (откачка трубки) в положение *B* (откачка ловушек). При этом струя газов проходила через ловушку *6*, далее через ловушку *1* и через кран *a* откачивалась насосами.

Реакция проводилась 2 мин., причем конденсируемые продукты улавливались в ловушке *6*, а метан и дейтерий (D_2+HD+H_2) — в ловушке *1*. После этого кран *a* переводился в положение *A* и закрывался кран *6*. Краны *6*, *1* и *1′* закрывались через полминуты и тогда же открывались краны *2* и *7*. В разряде устанавливалась следующая желаемая сила тока и в конце третьей минуты описанные операции повторялись с ловушками *2* и *7* и т. д.

В наших опытах в разрядную трубку подавался тяжелый водород, содержащий 96,5% дейтерия. Сила тока, пропускаемого через разряд, изменялась от 20 до 500 mA. Давление газов в струе ~ 1 *мм* рт. ст.

3. Разделение метано-дейтерных смесей, адсорбированных на угле, производилось путем откачки дейтерия диффузионным насосом *14* в колбу *15*, из которой он также мог быть удален откачкой насосом *20*. Для наблюдения за ходом откачки дейтерия в колбе *15* была припаяна манометрическая лампа *17* (ЛТ-2) и изменения давления регистрировались при помощи самописца ЭПП-09. Отделение дейтерия считалось законченным, если после предварительного размораживания ловушек с углем и повторного их замораживания жидким азотом ** в последующие 10—15 мин. в колбе *15* (при закрытом кране *21*) не наблюдалось нарастания давления. Оставшийся в каждой ловушке чистый метан десорбировался при комнатной температуре и затем перепускался путем адсорбции на угле при —196° соответственно в один из пяти отростков съемной гребенки *22*. Гребенка с образцами метана переносилась на масс-спектрометр, на котором производился анализ его изотопного состава.

4. Масс-спектры образцов дейтерометанов снимались на приборе МС-4 при токе эмиссии 2 mA и ионизирующем напряжении 70 V. Перед проведением измерений трубка тщательно обезгаживалась при длительном прогревании и откачке. В некоторых случаях трубка откачивалась до давления $8 \cdot 10^{-8}$ *мм* рт. ст. и в остальных случаях до давления $1—1{,}2 \cdot 10^{-7}$ *мм* рт. ст. В результате этого «фон» в области масс 12—21 практически отсутствовал. Давление газа в области ионного источника при измерениях составляло $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ *мм*, а в трубке $2 \cdot 10^{-7}$ *мм*. Масс-спектры автоматически регистрировались на бумажной ленте самописца.

Соотношение различных дейтерометанов в смеси и средняя дейтеризация каждой пробы вычислены в предположении об идентичности распределения соответствующих пиков в спектрах CH_4 и любых молекул CH_xD_{4-x}. Масс-спектр CH_4 определен для образца, полученного в условиях, аналогичных условиям получения дейтерометанов, но при пропускании через разряд водорода вместо дейтерия.

---

* Дейтерий и алкен подавались с постоянной скоростью через градуированные капилляры K_D и K_{RH} (фиг 1).

** Эти операции производились, естественно, при закрытых кранах на ловушках.

Обсуждение результатов опытов

В табл. 1 даны условия проведения и результаты опытов, проведенных в системах $(D + D_2) + C_2H_4$; $(D + D_2) + C_3H_6$; $(D + D_2) + i\text{-}C_4H_8$. Построенные по этим данным кривые зависимости дейтеризации

Таблица 1

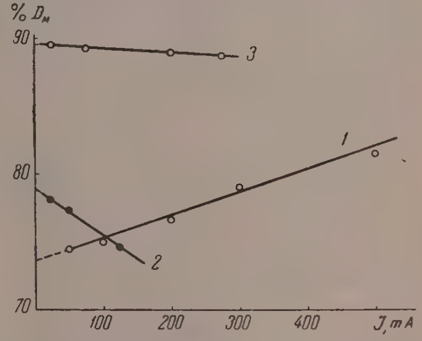
Дейтеризация метана, образующегося в системе $(D + D_2) + RH$ при различных концентрациях атомов D

Система	Температура в °C	Ток в mA	Соотношение $[D_2]_0 : [RH]_0$	Дейтеризация метана ($\% D_M$)
$(D + D_2) + C_2H_4$ . . .	25	50	50 : 4	74,5
	25	100	50 : 4	75,0
	25	200	50 : 4	76,5
	25	300	50 : 4	78,0
	25	500	50 : 4	81,5
$(D + D_2) + C_3H_6$ . . .	25	25	50 : 4	78,1
	25	50	50 : 4	77,3
	25	125	50 : 4	74,6
$(D + D_2) + i\text{-}C_4H_8$ . .	25	25	50 : 4	89,5
	25	75	50 : 4	89,2
	25	200	50 : 4	88,9
	25	275	50 : 4	88,6

метана от силы тока, пропускаемого через разряд (т. е. от $[D]^2$), приведены на фиг. 2. Как видно из соответствующих кривых *1, 2* и *3*, дейтеризация метана, образующегося в опытах с этиленом с увеличением [D], растет, а в опытах с пропиленом и изобутиленом падает. Причину этой зависимости $\%\ D_M$ от [D] мы рассмотрим ниже, а пока обратим внимание на значения дейтеризации метана при $[D] \to 0$, полученные экстраполяцией кривых *1, 2* и *3* до пересечения с осью ординат. Экстраполяция кривой *1*, соответствующей реакции в системе $(D + D_2) + C_2H_4$, приводит к значению

$$(\%\ D_M)_{[D] \to 0},$$

равному 73,7.



Фиг. 2. Кривые зависимости дейтеризации метана, образующегося в системе $(D + D_2)$ + алкен, от концентрации атомов D в системе; *1* — $(D + D_2) + C_2H_4$; *2* — $(D - D_2) + C_3H_6$; *3* — $(D + D_2) + i\text{-}C_4H_8$.

Наблюдаемая на опыте дейтеризация метана значительно выше той, которая была **вычислена** (33%), согласно схеме обмена метильных радикалов с атомами D, и находится в хорошем согласии с расчетным значением 75,5%, полученным по схеме молекулярного обмена. К этому же заключению мы приходим при сопоставлении расчетных и опытных значений дейтеризации метана, образующегося в опытах с пропиленом и изобутиленом (табл. 2).

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Как мы уже отмечали выше, при принятии механизма образования метана по реакциям типа (5,0 — 2)

Таблица 2

Расчетные и опытные значения дейтеризации метана, образующегося в системе $(D + D_2)$ + алкен $(D = 96{,}5\%)$

№ опыта	Система	Изотопный состав метана	$(\%D_M)_{[D]\to 0}$ по схеме атомного обмена	$(\%D_M)_{[D]\to 0}$ по схеме молекулярного обмена	$(\%D_M)_{[D]\to 0}$ опытн.
1	$(D + D_2) + C_2H_4$	$C\mathscr{D}_3(^1/_3D + {^2/_3}H)$	32	75,5	73,7
2	$(D + D_2) + C_3H_6$	$C\mathscr{D}_3(^1/_2D + {^1/_2}H)$	38	79,5	79,8
3	$(D + D_2) + i\text{-}C_4H_8$	$C\mathscr{D}_3D$	48	91,5	89,6

дейтеризация его может быть определена по уравнению:

$$(\%\,D_M)_{[D]\to 0} = {^3/_4}(\%\,D_{\dot{C}\mathscr{D}_3}) + {^1/_4}\cdot\beta\cdot\%\,D,$$

где $\%\,D_{\dot{C}\mathscr{D}_3} = (0{,}965)^3\cdot 100 = 0{,}90$, а $\%\,D = 96{,}5$.

Используя значения $(\%\,D_M)_{J\to 0}$ в опытах 2 и 3, определим вероятность β-насыщения метильных радикалов атомами D. Соответствующий расчет приводит к значению $\beta_2 = \frac{1}{2}$ в опыте с пропиленом и $\beta_3 = 1$ в опыте с изобутиленом. Это значит, что насыщение метильных радикалов в этих опытах происходит при диспропорционировании соответственно с радикалами

$$CH_3-CHD-\dot{C}H_2 \text{ и } CH_3-\underset{\displaystyle D}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-\dot{C}H_2$$

Эти результаты совпадают с результатами нашего предыдущего исследования [4, 5], в котором было установлено, что при присоединении атомов дейтерия (или водорода) к изобутилену образуются как третичные, так и первичные изобутильные радикалы, причем первичные изобутильные радикалы легче, чем третичные, вступают в реакции диспропорционирования с отдачей атома D (или H) при третичном атоме углерода. Заметим, что при вычислении вероятностей β мы использовали значение равновесного обмена метильных радикалов, полученное согласно схеме молекулярного обмена. Расчет, проведенный по схеме атомного обмена, приводит к значениям β больше единицы ($\beta_2 = 2{,}1$ и $\beta_3 = 2{,}7$), что лишено смысла. Эти результаты подтверждают ранее установленный нами факт, что обмен свободных радикалов осуществляется при участии молекул дейтерия, но не атомов D.

Рассмотрим теперь вопрос о дейтеризации метана в зависимости от концентрации атомов D.

Реакция в системе $(D + D_2) + C_2H_4$

Согласно реакции (5,2′), при диспропорционировании метильного радикала с этильным, наряду с метаном, образуются молекулы обмененного этилена. С увеличением концентрации атомов D в системе растет вероятность того, что реконверсированные и обмененные молекулы этилена вновь вступят в реакцию с атомами D с образованием этильных радикалов, например следующего изотопного состава

$$1.\ CHD = C\mathscr{D}_2 + D \to CHD_2 - \dot{C}\mathscr{D}_2.$$

$$2.\ CHD = C\mathscr{D}_2 + D \to \dot{C}HD - C\mathscr{D}_2D \xrightarrow[\text{обмен}]{D_2} \dot{C}\mathscr{D}_2 - C\mathscr{D}_2D. \quad (7)$$

Совершенно естественно, что диспропорционирование метильных радикалов с такими дейтерированными этильными радикалами будет приводить к более дейтерированному метану

$$\dot{C}\mathscr{D}_3 + CD_2H - \dot{C}\mathscr{D}_2 \rightarrow \begin{matrix} ^2/_3 \\ ^1/_3 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} C\mathscr{D}_3D + CHD = C\mathscr{D}_2 \\ C\mathscr{D}_3H + CD_2 = C\mathscr{D}_2 \end{matrix} \right\} \quad (8)$$

поскольку в этом случае молекулы $C\mathscr{D}_3D$ будут образовываться с вероятностью $^2/_3$, а не с вероятностью $^1/_3$, как это было при реакции (5,2′). Наконец, диспропорционирование с радикалами $C\mathscr{D}_2D - \dot{C}\mathscr{D}_2$ должно приводить к образованию исключительно молекул $C\mathscr{D}_3D$ и $C\mathscr{D}_4$.

Таким образом, причиной роста дейтеризации метана, образующегося в системе $(D + D_2) + C_2H_4$, с повышением концентрации атомов D является увеличение количества дейтерированных этильных радикалов, участвующих в диспропорционировании с метильными радикалами.

Очевидно, что количество дейтерированных этильных радикалов, участвующих в реакции (8), пропорционально квадрату концентрации атомов дейтерия, поскольку на их образование по реакциям (5,0) и (7) расходуются два атома D. Мы уже отмечали, что $[D] \sim \sqrt{J}$, поэтому «дополнительная» дейтеризация метана должна зависеть линейно от силы тока, пропускаемого через разряд. Это и наблюдается на опыте (кривая *1* фиг. 2).

Реакции в системах $(D + D_2) + i\text{-}C_4H_8$ и $(D + D_2) + C_3H_6$

Мы уже отмечали выше, что высокое значение $(\% D_M)_{J \to 0}$ в реакции с изобутиленом обусловлено диспропорционированием метильных радикалов $C\mathscr{D}_3$ с первичными изобутильными радикалами, образующимися наряду с третичными радикалами. Образующиеся при этом молекулы изобутилена в результате дальнейшей реакции с атомами D снова приводят к радикалам двух типов. С другой стороны, первичные изобутильные радикалы легче, чем третичные радикалы, подвергаются атомному крекингу [4,5]. Эти обстоятельства приводят к тому, что с увеличением концентрации атомов D в системе отношение количеств третичных и первичных радикалов резко растет. Вместе с этим увеличивается вероятность того что с реакцией

$$1.\ \dot{C}\mathscr{D}_3 + CH_3 - \underset{|}{\overset{CH_3}{}}\!\!CD - \dot{C}H_2 \rightarrow C\mathscr{D}_3D + \text{изобутилен}$$

начнет конкурировать реакция

$$2.\ \dot{C}\mathscr{D}_3 + CH_3 - \overset{CH_2D\ \text{(CII}_2\text{)}}{\dot{C}} - CH_2D \rightarrow \begin{matrix} ^1/_9 \\ ^8/_9 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} C\mathscr{D}_3D + i\text{-}C_4H_8 \\ C\mathscr{D}_3H + i\text{-}C_3H_7D \end{matrix} \right\} \quad (9)$$

Последний процесс приводит к образованию молекул $C\mathscr{D}_3H$ с вероятностью $^8/_9$ и с вероятностью всего $^1/_9$ — молекул $C\mathscr{D}_3D$, тогда как при реакции (9,1) получаются исключительно молекулы $C\mathscr{D}_3D$. Это и является, по нашему мнению, причиной падения дейтеризации метана, образующегося в системе $(D + D_2) + i\text{-}C_4H_8$ с увеличением концентрации атомов D (кривая *3*, фиг. 2). Заметим, что и в случае опытов с этиленом падение дейтеризации происходит линейно по J, т. е. зависит от $[D]^2$. Падение дейтеризации метана значительно резче в случае реакции с пропиленом (кривая *2* фиг. 2), что легко может быть объяснено, если учесть, что в этом случае с увеличением концентрации атомов дейтерия имеет

место конкуренция двух реакций:

$$1.\quad \dot{C}\mathscr{D}_3 + CH_3 - CHD - \dot{C}H_2 \rightarrow \begin{Bmatrix} {}^{1}/_{2}\ C\mathscr{D}_3D + \text{пропилен} \\ {}^{1}/_{2}\ C\mathscr{D}_3H + \text{пропилен} \end{Bmatrix} \qquad (10)$$

$$2.\quad \dot{C}\mathscr{D}_3 + CH_3 - \dot{C}H - CH_2D \rightarrow \begin{Bmatrix} {}^{1}/_{6}\ C\mathscr{D}_3D + C_3H_6 \\ {}^{5}/_{6}\ C\mathscr{D}_3H + C_3H_5D \end{Bmatrix}$$

Из различного наклона кривых *2* и *3* следует, что в опыте с пропиленом доля реакции (10,2) в образовании метана значительно больше, чем аналогичная реакция (9,2) в опыте с изобутиленом. Это, по нашему мнению, обусловлено тем, что в реакции диспропорционирования с метильными радикалами первичным атомам водорода (H или D) в изопропильных радикалах значительно легче конкурировать со вторичными атомами H или D в пропильных радикалах, чем первичным и третичным атомам H или D соответственно в первичных и третичных изобутильных радикалах. Отсюда можно сделать, вообще говоря, вполне ожидаемый вывод о том, что подвижность атомов водорода (H или D), связанных с α-атомами углерода в радикалах, возрастает в ряду

$$-\dot{C}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H < -\dot{C}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-C- < -\dot{C}-\underset{-C-}{\overset{H}{C}}-C-$$

ВЫВОДЫ

1. В результате настоящего исследования, в котором в отличие от ранее проведенных нами работ был использован масс-спектрометрический метод анализа, получены количественные данные, подтверждающие правильность предложенного нами механизма обмена свободных радикалов с молекулярным дейтерием. Показано, что атомы дейтерия не играют сколь-нибудь заметной роли в процессе обмена свободных радикалов.

2. Подтверждено сделанное ранее нами заключение о том, что при присоединении атомов водорода (H или D) к алкенам образуются радикалы обоих возможных типов.

3. Показано, что основной реакцией, приводящей при низких температурах к образованию метана из метильных радикалов, является их диспропорционирование с более крупными радикалами.

4. Установлено, что в реакциях диспропорционирования с другими радикалами подвижность атомов водорода (H или D), связанных с α-атомом углерода в радикале, возрастает от первичного к третичному.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
и
Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
28. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. N. R. Trenner, R. Morinawa, H. S. Taylor, J. Chem. Phys. 5, 203 (1937).
2. E. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, N. Y., 1954.
3. В. В. Воеводский, Г. К. Лавровская и Р. Е. Мардалейшвили, ДАН, 81, 2, 215 (1951).
4. Г. К. Лавровская, Р. Е. Мардалейшвили и В. В. Воеводский, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, М., 1955.
5. Р. Е. Мардалейшвили, Кандидатская диссертация, МГУ, М., 1956.
6. Г. К. Лавровская, Дипломная работа, МГУ, М., 1948.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

Б. В. КЛИМЕНОК, Е. А. АНДРЕЕВ и В. А. ГОРДЕЕВА

КОКСООБРАЗОВАНИЕ НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ КРЕКИНГА

Углистые отложения, образующиеся на катализаторах при высокотемпературных реакциях, обычно рассматриваются как продукты нежелательных побочных реакций, сопровождающих основную реакцию. Долгое время существовал такой взгляд и на «кокс» — углистые и смолистые отложения на алюмосиликатных катализаторах, образующиеся при крекинге углеводородов. Работами Фроста [1], Томаса [2] и других было показано, что кокс, хотя и снижает активность алюмосиликатного катализатора, тем не менее играет существенную положительную роль при каталитическом крекинге, являясь донором водорода, насыщающего непредельные продукты каталитического крекинга.

Природа кокса до настоящего времени неясна. В литературе, за исключением небольшой работы Томаса [2], исследований, посвященных изучению природы кокса, не имеется. Нужно сказать, что и единственная работа Томаса страдает существенными методическими недостатками, снижающими ценность экспериментальных результатов. Основным пороком является то, что не проводилось тщательного удаления с поверхности катализатора обратимо адсорбирующихся продуктов крекинга. При выжигании кокса сгорали и эти обратимо адсорбированные углеводороды. В результате состав кокса определен неверно. Полученная эмпирическая формула кокса $CH_{1,31}$ вряд ли отвечает истинному составу кокса, который должен быть более беден водородом. Кокс после экстрагирования бензолом растворимых веществ оказался еще более богатым водородом ($CH_{1,42}$).

С целью изучения природы кокса и роли его в процессе каталитического крекинга нами было проведено исследование в следующих направлениях: 1) усовершенствования методики определения количества и состава кокса; 2) выяснения зависимости состава кокса от продолжительности крекинга; 3) исследования ненасыщенности кокса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Усовершенствование методики определения количества и состава кокса

Сейчас кокс обычно определяется выжиганием кислородом воздуха и поглощением углекислоты и влаги какими-либо веществами. Перед выжиганием закоксованный катализатор продувается в течение некоторого времени чистым азотом. Предполагается, что при этом удаляются все обратимо адсорбированные углеводороды. Опыт, однако, показывает, что продувание азотом не удаляет их полностью. Так, если горячий закоксованный катализатор продуть в течение 0,5—1 часа азотом и затем откачать масляным насосом через ловушку, охлажденную жидким воздухом, то в ловушке всегда оказывается некоторое количество жидких углеводородов. В одном случае, например (опыт 64) после продувки 30 *мл* закоксованного катализатора азотом в течение 30 мин., было извлечено

откачкой 0,02 *г* жидких углеводородов. Ясно, что сжигание этих адсорбированных углеводородов вместе с коксом привело бы к неверному определению количества и состава кокса. Можно приблизительно оценить ошибку, которая могла быть внесена сгоранием 0,02 *г* жидких углеводородов. В том же опыте после продувания откачки были определены количество и состав кокса.

Количество кокса . . . . 30,9 *мг*
Состав кокса . . . . $CH_{0,485}$

Таким образом, если бы катализатор не откачивался, количество кокса, определенного выжиганием, было бы 30,9 + 20 = 50,9 *мг*, т. е. на 65% больше действительного, а состав выражался бы формулой $CH_{1,07}$ (предполагается, что откачанные жидкие углеводороды являются олефинами — C_nH_{2n}). Это было подтверждено и прямым сравнением определения кокса без откачки и с откачкой закоксованного катализатора (табл. 1). Опыты проведены при одинаковых условиях.

Таблица 1

Опыт 64	Количество кокса в *мг*	Состав кокса
С откачкой . . .	30,9	$CH_{0,485}$
Без откачки . . .	51,1	$CH_{1,11}$

Таблица 2

Углерод в виде CO_2		Углерод в виде CO		Всего углерода в *мг*
в *мг*	в %	в *мг*	в %	
5,1	52	4,6	48	9,7
22	84,6	4,0	15,4	26
42	75	14	25	56
92	84,3	17	15,7	109

Из приведенных данных видно, что для определения действительного состава и количества кокса необходимо более тщательное удаление обратимо адсорбированных углеводородов, чем то, которое достигается обычным продуванием азотом. Откачка масляным насосом (0,01 *мм* рт. ст.) при 350—400° практически удаляет все обратимо адсорбированные углеводороды в течение 10—15 мин.

Не менее важным для определения действительного состава кокса является учет углерода, окислившегося при регенерации до CO и потому не улавливаемого поглотителем CO_2. Опыт показывает, что содержание CO в процентах сильно колеблется в зависимости от условий опыта. Так, в опыте 66 производилось определение состава и количества на одинаковых объемах катализатора различной степени закоксованности. Закоксованные катализаторы откачивались 20 мин. Кокс окислялся кислородом воздуха при 550°, углекислота поглощалась аскаритом, а окись углерода собиралась вместе с отходящими газами и определялась поглощением аммиачным раствором полухлористой меди. В табл. 2 приведены результаты определения углерода кокса.

Из табл. 2 видно, что содержание углерода в виде CO колеблется в широких пределах (15—48). Заметно большая доля углерода выходит в виде CO в случае регенерации слабо закоксованных катализаторов. Во всех последующих опытах, посвященных изучению природы кокса, обязательно применялись как откачка катализатора перед сжиганием кокса, так и анализ продуктов сжигания с учетом CO.

Выяснение зависимости состава кокса от продолжительности крекинга

Изучение влияния продолжительности крекинга на состав кокса проводилось на примере крекинга н. гексана на шариковом алюмосиликат-

ном катализаторе. Время крекинга варьировалось от 1,5 до 180 мин. Крекинг проводился при 520°. Объемная скорость подачи гексана во всех

Таблица 3

Продолжительность крекинга в мин.	Вес поглощен. H_2O в *мг*	Вес поглощен. CO_2 в *мг*	Объем собранного CO в *мл* (н.т.д.)
1,5	11,7	18,3	8,7
15	19,2	80,1	7,5
60	24,9	154,7	26
180	39,3	354,7	32

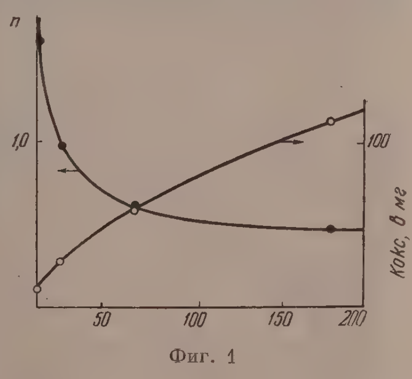
Таблица 4

Продолжительность крекинга в мин.	Вес водорода в коксе в *мг*	Вес углерода в коксе в *мг*	Вес кокса в *мг*	Состав кокса
1,5	1,3	9,7	11,0	$CH_{1,61}$
15	2,13	26	28,1	$CH_{0,98}$
60	2,77	56	58,8	$CH_{0,60}$
180	4,37	109	113,4	$CH_{0,48}$

опытах сохранялась постоянной 0,27 час$^{-1}$. Количество катализатора составляло 30 *мл*. После крекинга катализатор при 400° откачивался масляным насосом в течение 20 мин. Определение кокса проводилось по методу, описанному выше, с учетом образующейся окиси углерода. Было проведено четыре опыта продолжительностью 1,5, 15, 60 и 180 мин. Результаты анализа продуктов сжигания приведены в табл. 3.

На основании данных табл. 3 рассчитан состав кокса (табл. 4).

Зависимость состава и количества кокса от продолжительности крекинга изображена на фиг. 1. На оси ординат отложено количество атомов водорода, приходящихся на один атом углерода в коксе и количество кокса в миллиграммах; на оси абсцисс — продолжительность крекинга в минутах. Из фиг. 1 видно, что кокс с увеличением продолжительности крекинга обедняется водородом, причем особенно быстро это обеднение идет в начале крекинга. В течение первого часа атомарное отношение водорода к углероду снижается почти в три раза (с 1,6 до 0,6), а в течение последующих 2 час.— только в 1,25 раз (с 0,6 до 0,48).



Фиг. 1

Исследование ненасыщенности кокса

Опыты по крекингу гексана и изооктана с участием радиоактивных этана, этилена и пропилена, меченных изотопом углерода C^{14}, указывают на то, что кокс образуется в основном из олефинов [3]. Возможно, что образование кокса на катализаторе начинается с полимеризации олефинов и образования полиолефинов в результате частичного распада полимеров [4]. В этом случае кокс, в особенности молодой, должен обладать в какой-то мере ненасыщенностью.

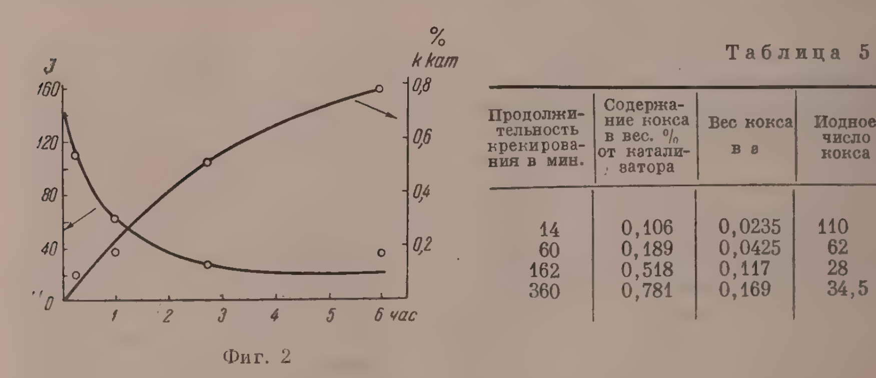
С целью определения ненасыщенности кокса была разработана методика определения иодных чисел кокса (количества граммов иода, идущих на насыщение 100 *г* кокса). 10—20 *г* закоксованного катализатора измельчались в железной ступке до размеров крупинок в 0,05—0,3 *мм*.

Лучше отсеять более крупные и более мелкие частички. К измельченному катализатору в колбе приливался титрованный раствор иода до образования жидкой кашицы. Колба закрывалась стеклянной пробкой и ставилась в темноту на 10 мин. Затем приливалось 200 *мл* дестиллированной воды и производилось обычное титрование иода раствором гипосульфита. Крахмал лучше добавлять перед концом титрования. Так как суспензия окрашена в темный цвет, требуется некоторый навык, чтобы заметить исчезновение синей окраски крахмала. Лучше всего видна синяя окраска в верхних слоях суспензии, если дать ей 10—20 сек. спокойно постоять. Кроме того, в момент завершения титрования суспензия теряет свою относительную устойчивость и заметно быстрее начинает осаждаться после взбалтывания. Одновременно нужно произвести аналогичное титрование такого же количества свежего катализатора (глухой опыт), чтобы учесть адсорбцию иода алюмосиликатом. Последняя обычно составляет небольшую долю от количества иода, поглощенного коксом.

Для расчета иодного числа кокса необходимо в другой части той же порции закоксованного катализатора определить содержание кокса в весовых процентах от катализатора. Расчет иодного числа кокса производился по формуле

$$J = \frac{10\,000\,[a \cdot T_{J_2} - (b_1 - b_0) T_{Na_2S_2O_3}]}{cp},$$

где a — число миллилитров раствора иода; b_0 — число миллилитров раствора гипсульфита, пошедших на глухой опыт; b_1 — число миллилитров раствора гипосульфита, пошедших на титрование кокса; c — число граммов катализатора; p — вес. % кокса от катализатора; T_{J_2} — титр спиртового раствора иода; $T_{Na_2S_2O_3}$ — иодный титр раствора гипосульфита.



Фиг. 2

Таблица 5

Продолжительность крекирования в мин.	Содержание кокса в вес. % от катализатора	Вес кокса в г	Иодное число кокса
14	0,106	0,0235	110
60	0,189	0,0425	62
162	0,518	0,117	28
360	0,781	0,169	34,5

Оказалось, что кокс действительно обладает большей или меньшей ненасыщенностью. С целью выяснения зависимости степени ненасыщенности кокса от его «возраста» было приготовлено несколько образцов катализатора с различной степенью закоксованности. Закоксование катализатора производилось путем крекинга н. гексана при 520°. Объемная скорость подачи гексана была 0,275. Четыре порции катализатора по 30 *мл* были закоксованы в течение 14, 60, 162 и 360 мин. Результаты определения количества кокса и иодных чисел кокса приведены в табл. 5.

Зависимость иодного числа кокса и степени закоксованности кокса от продолжительности крекинга изображены на фиг. 2. На фиг. 2 и табл. 5 видно, что «молодой» кокс обладает большими иодными числами, 100 и выше, что свидетельствует о значительной ненасыщенности его. С увеличением продолжительности каталитического крекинга иодные числа кокса снижаются. Особенно быстро насыщение кокса происходит в начальный период каталитического крекинга. В течение первого часа иод-

ное число кокса снижается со 110 до 60, т. е. почти вдвое. В дальнейшем снижение замедляется, и по прошествии 3 час. иодные числа кокса стабилизируются на уровне 30—35. Таким образом, даже «старый» кокс обладает некоторой ненасыщенностью, вероятно за счет более поздних отложений. Одновременно, как это видно из фиг. 2, количество кокса непрерывно возрастает.

Расчет показывает, что у кокса с иодным числом 110 одна двойная связь приходится приблизительно на каждые 16 атомов углерода, а у кокса с иодным числом 34,5 — на каждые 53 атома углерода. Сопоставление иодных чисел (табл. 5) с составом кокса (табл. 4) показывает, что при каталитическом крекинге вначале образуется алифатический кокс ($CH_{1,6}$, J = 110), который постепенно превращается в конденсированно ароматический ($CH_{0,5}$, J = 30).

Для выяснения вопроса, связано ли изменение степени ненасыщенности кокса во время крекинга существенно с самим процессом крекинга, был поставлен следующий опыт.

На 60 *мл* алюмосиликатного катализатора в течение 10 мин. был проведен крекинг н. гексана. Температура крекинга была 520°. Объемная скорость подачи гексана — 0,275 час$^{-1}$. После крекинга катализатор был откачан в течение 20 мин., извлечен из реактора и разделен пополам. В первой половине были сразу определены количество кокса на катализаторе и иодное число, а вторая половина была снова помещена в реактор и выдерживалась в течение 3 час. при 520° в токе чистого азота. После этого были определены иодное число и весовой процент кокса второй половины закоксованного катализатора. Результаты определения приведены в табл. 6.

Таблица 6

Катализатор	Содержание кокса в вес % от катализатора	Иодное число кокса
Первая половина . .	0,092	130,4
Вторая половина . .	0,105	142
Среднее	0,098	136,2

Таблица 7

№ порции	Объемная скорость подачи гексана в час$^{-1}$	Содержание кокса в вес. % от катализатора	Иодное число кокса
1	0,275	0,23	38
2	1,11	0,124	34
3	1,74	0,098	30
		Среднее	34

Совпадение иодных чисел и весового процента кокса на обеих порциях катализатора лежит в пределах ошибок измерения. Следовательно, можно заключить, что в течение 3 час. прогревания закоксованного катализатора в инертной атмосфере изменения иодного числа не произошло и что уменьшение степени ненасыщенности кокса в условиях каталитического крекинга, так же как и изменение состава кокса, существенно связано с реакциями, протекающими при каталитическом крекинге на алюмосиликатах. Старение кокса, т. е. циклизация и конденсация углеводородов кокса, происходит лишь в меру перераспределения водорода при каталитическом крекинге.

Было изучено также влияние объемной скорости подачи или времени контакта на иодные числа кокса. Три порции катализатора, по 30 *мл* каждая, были закоксованы при разных объемных скоростях подачи гексана — 0,273, 1,11 и 1,74. Крекинг гексана проводился при 460° в течение 1 часа. Результаты определения иодных чисел и содержания кокса на катализаторах приведены в табл. 7.

Из данных табл. 7 видно, что степень ненасыщенноси кокса мало зависит от объемной скорости подачи сырья при крекинге. В то время как объемная скорость подачи изменялась от 0,275 до 1,74, т. е. в шесть с лишним раз, иодное число кокса уменьшилось только на 11%. Такие изменения лежат в пределах ошибок измерения иодных чисел кокса.

Таблица 8

Продолжительность крекинга в мин.	Температура в °С	Содержание кокса в вес. % от катализатора	Иодное число кокса
60	460	0,23	38
60	520	0,19	60

Заключение о влиянии температуры на скорость насыщения кокса можно сделать из табл. 8.

Оба опыта проведены при одинаковой объемной скорости подачи гексана — 0,275 $час^{-1}$. Количество катализатора составляло 30 *мл.*

Из табл. 8 видно, что с возрастанием температуры каталитического крекинга растут и иодные числа кокса, т. е. скорость насыщения кокса уменьшается. Это находится в хорошем согласии с известным фактом роста содержания непредельных углеводородов в продуктах крекинга с увеличением температуры крекинга.

ВЫВОДЫ

1. Элементарный состав кокса в процессе каталитического крекинга изменяется в сторону обеднения водородом. В начале крекинга состав кокса выражается формулой $\sim CH_{1,6}$. Состав кокса, предельно обедненного водородом, выражается формулой $CH_{0,5}$.

2. Кокс всегда обладает определенной степенью ненасыщенности. Наиболее ранний кокс обладает иодным числом 150. Предельно насыщенный кокс, вероятно, обладает иодным числом, равным нулю. Насыщение кокса органически связано с перераспределением водорода в процессе каталитического крекинга.

3. Изменение объемной скорости подачи сырья практически не влияет на скорость насыщения кокса.

4. С увеличением температуры скорость насыщения кокса в процессе каталитического крекинга уменьшается.

5. Сопоставление состава и иодных чисел кокса показывает, что в процессе крекинга происходит изменение природы кокса. В процессе крекинга, в меру отдачи водорода для насыщения непредельных продуктов крекинга, происходит превращение кокса в насыщенный конденсированно-ароматический кокс.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
26. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Фрост, ЖФХ 14, 1313 (1940).
2. Ch. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 66, 1536 (1944).
3. Е. А. Андреев, Б. В. Клименок, О. В. Крылов, С. З. Рогинский и М. М. Сахаров, ДАН 96, 781 (1954).
4. А. Н. Саханен, Переработка нефти, Гостоптехиздат, М. Л., 1947.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

Г. В. БЫКОВ

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ π-ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЯХ

СООБЩЕНИЕ 3. ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ГИПОТЕЗ

Четыре года назад мной было опубликовано три сообщения [1—3]*, в которых было высказано предположение, во-первых, о том, что общее π-электронное облако молекулы, равное n электронам, составляется из π-электронных зарядов связей так, что отдельный заряд A может иметь дробную величину, если выражать заряды в электронных единицах, но

$$\Sigma A = n; \tag{1}$$

во-вторых, что *все* связи, образуемые атомами-донорами π-электронов, могут обладать некоторым π-электронным зарядом; было предложено также уравнение, выражающее линейную зависимость между π-электронными зарядами и длинами связей, и при помощи этого уравнения были произведены многочисленные расчеты.

За четыре года появилось несколько работ, близких по тематике. Представляется целесообразным сравнить основные положения и результаты расчетов их авторов с моими и бросить беглый взгляд на перспективы развития всего этого направления.

I

Понятие о π-электронном заряде связей следует разграничивать от понятий процента двоесвязности и дробного порядка связей; последние — понятия теоретические, не имеющие ясного физического смысла, выразить аддитивность π-электронных зарядов связей они не способны. Однако в некоторой степени их можно рассматривать как приближения к понятию о π-электронном заряде. По крайней мере, отталкиваясь от понятия дробного порядка связи в том виде, в каком оно было предложено и развито Коулсоном [4—6], можно перейти к понятию о π-электронных зарядах. Такой переход совершил Мак-Уини [7], чья работа, имеющая характер предварительного сообщения, появилась почти одновременно с нашим вторым сообщением [2]. Мак-Уини пишет, что во многих случаях представляется более предпочтительным разделить общий π-электронный заряд молекулы на локализован-

Распределение π-электронных зарядов в нафталине по Мак-Уини.

* Пользуюсь случаем указать на опечатки: в сообщении [1] на стр. 393, 10 строка снизу, вместо Δ_{CH_3-C} должно быть δ_{CH_3-C}; в сообщении [2] на стр. 824, 27 строка сверху, вместо $CH_3 — C \doteq CH$ должно быть $CH_3 — C \div CH$, в сообщении [3] на стр 368, 30 строка сверху, вместо l_{CO_2} должно быть l_{CO} и на стр. 371, 22 и 23 строки сверху, вместо CO′ должно быть CO.

ные районы, но, хотя такой способ был «молчаливо принят в некоторых случаях (двухатомные молекулы), его общность и применимость, повидимому, не были оценены». Полный π-электронный заряд может быть распределен между атомами *и связями*, подчеркивает Мак-Уини, таким образом, что сумма частных зарядов равна общему числу π-электронов. Мак-Уини отмечает, что, в отличие от порядков связи и свободных валентностей, локальные заряды дают «*аналитическую* картину», которую он иллюстрирует на примере нафталина (см. фигуру). Мак-Уини указывает далее, на тесную зависимость, которая должна существовать между свойствами связи и ее π-электронным зарядом. С Мак-Уини можно согласиться здесь во всем, за исключением того, что он, по аналогии с методом Коулсона, распределяет π-электронные заряды не только между связями, но и между атомами и не указывает на возможность частичного распространения π-электронных зарядов на связи С—Н.

Основанные на модели свободного электрона расчеты Шерра [8] выполнены для большой группы ароматических углеводородов, а также для этилена, бутадиена и 3-метиленпентадиена-1,4; они дают значения -электронных зарядов только одних связей С — С. В отличие от Мак-Уини, Шерр склонен ставить знак равенства между π-электронными зарядами («плотностями») связей и порядком «подвижной» (π-электронной) связи по Коулсону. Как видно из сказанного выше, для этого нет достаточных оснований. Платт [9] построил механическую модель для определения π-электронных зарядов в ароматических молекулах; полученные им результаты близки к результатам Шерра. Прилагая квантово-статистическую трактовку электронного газа к молекулам с сопряженными связями, Багдасарьян [10] рассчитал π-электронные заряды («электронные плотности») связей в ряде углеводородов, но, так же как и Шерр, не принял во внимание π-электронных зарядов связей С — Н.

Таблица 1

Распределение π-электронных зарядов в нафталине (обозначение связей см. на фигуре)

Связь	По данным			По уравнению (4)
	Шерра [8]	Платта [9]	Багдасарьяна [10]	
A	1,078	1,04	1,065	1,19 (1,365) *
B	0,795	0,80	0,825	0,79 (1,425)
C	0,634	0,58	0,53	1,00 (1,393) **
D	0,937	0,98	0,955	0,93 (1,404)

* В скобках приведены межатомные расстояния в нафталине.

** Длина связи С противоречит расчетам по методу молекулярных орбит $l_{CC} = 1{,}424$ и длинам подобных же связей в других конденсированных ароматических соединениях; так, длина аналогичной связи в антрацене $l_{CC} = 1{,}436$, а ее π-электронный заряд по уравнению (4) $A_{CC} = 0{,}71$. В меньшей степени это замечание относится и к связи А.

В табл. 1 приведено распределение π-электронных зарядов в нафталине по данным Шерра, Платта и Багдасарьяна, а также наш расчет по уравнению (4) (см. стр. 534), исходя из межатомных расстояний, определенных Робертсоном [11].

В сообщении [3] мною в качестве программы дальнейшей работы было намечено приложение методов и выводов, полученных при расчетах π-электронных зарядов, к изучению σ-электронного распределения. Од-

нако до того, как я сообщил о своих результатах *, Сандорфи и Додель [12] показали, по крайней мере в принципе, возможность расчета σ-электронных зарядов связей методом молекулярных орбит. В их расчетах минимальная величина σ-электронного заряда связи C — C $A^{CC} = 1{,}498$ электрона.

Таким образом, из приведенных примеров видно, что проблема изучения электронных зарядов связей привлекает уже внимание со стороны химиков-теоретиков, подходящих к ее решению, в отличие от меня, с позиций квантовой механики.

II

Существует большая группа связей, в которых только один из двух атомов, образующих связь, является донором π_5-электронов. Таковы связи C — H в ацетилене, C — CH_3 в пропилене, C — Cl в фосгене, C — O в феноле, C — N в анилине и т. п. В трех последних химики допускают существование слабой π-связи как результат взаимодействия между π-электронами углерода и свободными парами электронов валентного слоя атомов хлора, кислорода и трехвалентного азота. С этой точки зрения, например, объясняется ныне эффект укорочения (по сравнению с длиной типичной σ-связи) связи C — Cl в ароматических соединениях [13] и в фосгене [14].

На связи C — C и C — H из-за отсутствия свободных электронов валентного слоя у водорода и σ-четырехвалентного углерода подобные представление не распространялось. Однако мной было показано [1, 2], что и эти связи должны иметь некоторый π-электронный заряд **. Косвенно или прямо, но эту точку зрения разделяют и некоторые другие авторы. Когда Шигорин [15] пишет о том, что π-электрон атома C'' в пропилене $C'H_2 = C''H — C'''H_3$ движется не только в поле атома C', но и в поле атома C''', то это означает, что создается такое распределение π-электронной плотности, когда некоторая ее доля приходится на связь $C''—C'''$. В то же время нельзя согласиться с утверждением Шигорина [16], что после замещения в метильной группе пропилена атомов водорода на галоид π-электронного взаимодействия между атомами C'' и C''' уже не будет ***. Смещение π-электронной плотности на связь C — CH_3 в метилацетилене допускают Б. и А. Пюльманы, которые говорят даже о симметрии π-электронного облака относительно этой связи [17].

Что касается связей C — H, то Миерс и Гуинн [18] в своем обзоре радиоспектроскопии газов указывают на экспериментальные основания для предположения о π-электронном характере связи C — D в дейтерохлорацетилене и о том, что подобное же укорочение связи C — H находится в соответствии с ее π-электронным характером. Косвенное доказательство распространения π-электронных зарядов на связи C — H дают и расчеты Шерра, который определяет величину π-электронного заряда связи C — C в этилене $A_{CC} = 1{,}333$ π-электрона. Где же в

* Это было сделано мною лишь в июне 1955 г. на созванном в Москве Всесоюзном совещании по кинетике, катализу и реакционной способности.

** Таким образом, как правило, все связи, для которых принимается процент двоесвязности $p > 0$, или порядок связи $R > 1{,}00$ имеют π-электронный заряд $A > 0$, но не наоборот.

*** Кроме того, в теоретическом построении Шигорина имеются и другие важные положения, с которыми, по мнению автора настоящей статьи, можно соглашаться или не соглашаться, но которые следовало бы серьезно обсудить. Так, говоря лишь о главном, на мой взгляд, правильна и своевременна критика Шигориным понятий электронного «дублета» и «кратных» связей, но одно из основных его положений — гипотеза π-образного электрона — по крайней мере излишне, так как все те факты, для объяснения которых она применяется, могут быть не менее удовлетворительно объяснены характером распределения σ- и π электронной плотности. К недостаткам теоретической схемы Шигорина относится также ее подчеркнуто качественный характер, тогда как, оперируя понятием *величины* π-электронного заряда связи, легко перейти к количественной трактовке рассматриваемых им вопросов.

этилене находятся остальные 0,667 π-электрона и почему бы этому остаточному π-электронному облаку в подобных соединениях не быть направленным вдоль связей $C' - H$?

Таким образом, появляются все новые и новые доводы в пользу предположения, что π-электронное облако атома-донора π-электронов распространяется на *все* связи, которые он образует.

III

Весьма вероятно, что по преимуществу величина электронного заряда связи определяет свойства последней. Однако вид функциональной зависимости между ними необходимо выяснить для каждого свойства отдельно. На основании сопоставления экспериментальных данных автор [2] пришел к выводу, что между длиной и π-электронным зарядом связи существует линейная зависимость

$$l = L - \Delta A, \tag{2}$$

где l — длина данной связи; L — длина стандартной простой связи; A — π-электронный заряд связи; Δ — удельное стягивание — эффект укорочения связи, когда $A = 1$ π-электрону. L и Δ — изменяются в зависимости от типа связи. Так, для связи C — C уравнение (2) имеет вид

$$l_{CC} = 1{,}542 - 0{,}149\, A_{CC}. \tag{3}$$

Тогда

$$A_{CC} = \frac{1{,}542 - l_{CC}}{0{,}149}. \tag{4}$$

Аналогичная формула для связи C — N:

$$A_{CN} = \frac{1{,}47 - l_{CN}}{0{,}1}. \tag{5}$$

По уравнению (4) были впервые рассчитаны π-электронные заряды связей C — C в ряде углеводородов. Как видно из табл. 2, эти расчеты

Таблица 2

π-Электронные заряды связей C — C

Связь	По данным			
	Быкова [2]	Шерра [8]	Платта [9]	Багдасарьяна [10]
C — C в этилене	1,42	1,333	—	—
$C_2 - C_3$ в бутадиене . . .	0,55	0,800 (0,70)*	—	0,65 (0,55)*
$C_{ар} - C_{алк}$ в стироле . . .	—	0,654 (0,60)*	—	0,74 (0,69)*
$C_{ар} - C_{алк}$ в стильбене . .	0,65	0,682 (0,63)*	0,74	—
$C_1 - C_{1'}$ в дифениле . . .	0,42	0,515	—	0,73

* Авторы расчетов принимают, что π-электронные заряды связей C — H равны нулю, тогда как по моей оценке [1] связи $C_2 - H$ и $C_3 - H$ в бутадиене имеют $A_{CH} = 0{,}1$ электрона. Поэтому приведенные в оригинальных работах результаты расчетов должны быть уменьшены приблизительно на 0,1 для бутадиена и на 0,05 — для стирола и стильбена.

находятся в хорошем соответствии с более поздними данными Шерра, Платта и Багдасарьяна.

Для выражения зависимости между рассчитанными значениями π-электронных зарядов («плотностей») и экспериментально определенными межатомными расстояниями Шерр предлагает следующее *линейное* уравнение:

$$r - s\,(\text{Å}) = 1{,}665 - 0{,}1398\,[1 + b\,(rs)], \tag{6}$$

где $r - s$ (Å) — длина связи $C_r - C_s$ в ангстремах, в нашем обозначении l_{CC}; $b(rs)$ — π-электронный заряд («плотность») той же связи, в нашем обозначении — A_{CC}. Заменив обозначения и произведя напрашивающееся преобразование, получим:

$$l_{CC} = 1{,}525 - 0{,}1398\,A_{CC}. \tag{6a}$$

Сходство уравнений (3) и (6а) бросается в глаза, но между ними есть и различие не в пользу уравнения (6а), так как по этому уравнению при $A_{CC} = 0$ мы получим длину простой связи C — C равной 1,525 Å, что не соответствует действительности: в алмазе $l_{CC} = 1{,}542$; 1,544, в этане 1,535.

Для определения π-электронных зарядов в полиенах Шерр предлагает эмпирическое уравнение:

$$b\,(rs)\,[= A_{CC}] = 1 - \frac{(-1)^r}{(n+1)\sin\left\{\pi\left(r + \frac{1}{2}\right) \Big/ n + 1\right\}}, \tag{7}$$

где r — порядковый номер в цепи первого атома, образующего связь; n — общее число атомов углерода в полиене. Формула передает как альтернирующий эффект, так и постепенное выравнивание связей с удлинением цепи, но π-электронные заряды связей C — H опять-таки во внимание не принимаются.

Расчеты межатомных расстояний и π-электронных зарядов связей при помощи уравнений (1) и (2), как это было показано мной в сообщении [2, 3], могут служить для корректирования экспериментальных данных. Важны при этом, конечно, не такие указания на сомнительность опытных результатов, какие, например, были сделаны о длинах связей C — C и C — O в ацетоне *, потому что для подобных заключений достаточно сравнения с гомологичными и аналогичными соединениями. Гораздо больший интерес должны представлять выводы, которые нельзя получить другими путями. Так, мной были поставлены под сомнение экспериментальные данные для межатомных расстояний в аллене [2]. Оказалось [20], что действительно связь C — C в аллене укорочена больше: новое значение $l_{CC} = 1{,}309$, тогда как старое $l_{CC} = 1{,}330$.

Эти же расчеты могут представлять и теоретический интерес. В сообщении [3] я обратил внимание на то, что уменьшение π-электронного заряда связи C — O вследствие участия кислорода в водородном мостике говорит за π-электронную природу водородной связи. В пользу этого предположения ряд новых доводов был приведен вскоре Шигориным [12]. Другой пример: Уитли [22] нашел в $(CH_3SO_2)_2CCNCH_3$ следующие межатомные расстояния: $> C \overset{1,342}{\text{———}} C \overset{1,154}{\text{———}} N \overset{1,426}{\text{———}} CH_3$; он приходит к выводу, что в подобного рода соединениях межатомные расстояния не дают удовлетворительного критерия для суждения о порядке связи, так как приходится допускать «пятивалентность» центрального атома углеро-

* См. частичное исправление этих результатов в работе Аллена и соавторов [19.]

да. Между тем здесь нет аномалии, что видно из расчета по уравнениям (4) и (5) π-электронных зарядов связей: $> C \overset{1,34}{\rule{1.5em}{0.4pt}} C \overset{3,14}{\rule{1.5em}{0.4pt}} N \overset{0,44}{\rule{1.5em}{0.4pt}} CH_3$.

Таким образом, в первом приближении уравнение (2) выражает зависимость между π-электронными зарядами и длинами связей, а хорошая взаимосогласованность расчетов по этому уравнению электронного распределения в углеводородах, в галоидопроизводных, в кислород- и азотсодержащих органических соединениях и в некоторых неорганических соединениях азота [2,3] дает, кроме того, веское доказательство справедливости положений, рассмотренных в разделах I и II.

IV

Что же изменится, если изложенные выше взгляды, подтвержденные с разных сторон, будут приняты в химии? Принцип, согласно которому ковалентая связь образована целым, как правило, четным, числом электронов, и все построенные на нем электронные представления, оставаясь верными в первом приближении, должны будут уступить место другой, более отвечающей действительности, системе положений:

1. Ковалентные связи варьируются по величине своих σ- и π-электронных зарядов.

2. Основной характеристикой ковалентной связи является величина ее σ- и π-электронного заряда, которая и обусловливает главным образом ее свойства.

3. Взаимное влияние атомов проявляется в известном распределении σ- и π-электронных зарядов по связям, которое главным образом и обуславливает реакционную способность молекул.

4. Могут быть найдены более грубые, чем квантово-механические, но простые в математическом отношении и универсальные по применению пути расчета, по данным физических методов исследования, распределения σ- и π-электронных зарядов по связям, а следовательно, и пути установления прямой зависимости между физическими и химическими свойствами молекул.

Принятие этих положений поведет к существенной перестройке нынешней электронной теории строения и реакционной способности молекул, к пересмотру многих ее положений. Недооценивать важности этого нового направления нельзя. На приведенных примерах можно было убедиться, что оно уже заявило себя в работах, предпринятых с различных исходных позиций и выполненных в разных странах. Вероятно, число этих примеров можно было бы увеличить.*. К сожалению, отдельные исследователи, вступая на этот новый путь, приходя к одинаковым выводам и даже к одинаковым численным результатам, еще не имеют в виду друг друга, а авторы обзоров по строению молекул и химической связи большею частью вообще оставляют такие работы без упоминания или же не улавливают в них главного. Иногда можно говорить и о замалчивании. Впрочем, история химии свидетельствует, что еще ни одно новое направление не было встречено современниками с распростертыми объятиями.

ВЫВОДЫ

1. Ковалентные связи в молекулах образованы σ- и π-электронными зарядами в общем случае не равными целому числу электронов.

2. π-электронными зарядами обладают *все* связи, примыкающие к атомам-донорам π-электронов.

3. Между π-электронными зарядами и длинами связей в первом приближении может быть принята линейная зависимость.

---

* Автор был бы благодарен за указания на допущенные им пропуски, в особенности на работы, опубликованные до 1951 г.

4. В теории электронного строения молекул возникает новое и многообещающее направление.

Институт истории
естествознания и техники
Академии наук СССР

Поступило
21. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Быков, Сб. «Состояние теории химического строения в органической химии», Всесоюзное совещание 11—14 июня 1951 г., Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 390.
2. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, 823.
3. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 367.
4. C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. (Lond.), A **169**, 413 (1939).
5. B. H. Chirgwin, C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. (Lond.), A**201**, 196 (1950).
6. C. A. Coulson, Valence, Oxford, 1952, стр. 250.
7. R. Mc.Weeny, J. Chem. Phys. **19**, 1614 (1951).
8. C. W. Scherr, J. Chem. Phys. **21**, 1582 (1953).
9. J. R. Platt, J. Chem. Phys. **21**, 1597 (1953).
10. Х. С. Багдасарьян, ЖФХ **28**, 1101 (1954).
11. J. M. Robertson, Organic Crystals and Molecules, N. J., 1953, стр. 188.
12. C. Sàndorfy, R. Daudel, C. r. **238**, 93 (1954).
13. Г. А. Гольдер, Г. С. Жданов и М. М. Уманский, ДАН **92**, 311 (1953).
14. J. Duchesne, J. Chem. Phys. **22**, 1464 (1954).
15. Д. Н. Шигорин, ЖФХ **25**, 745 (1951).
16. Д. Н. Шигорин, ЖФХ **26**, 1521 (1952).
17. B. Pullman, A. Pullman, Les théories électroniques de la chimie organique, Paris, 1952, стр. 382.
18. R. J. Myers, W. D. Gwinn, Ann. Rev. Phys. Chem. 5, 392 (1954).
19. P. W. Allen, H. J. M. Bowen, L. E. Sutton, O. Bastiansen, Trans. Faraday Soc. 48, 991 (1952).
20. G. Herzberg, B. P. Stoicheff, Nature **175**, 79 (1955).
21. Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, серия физ. **17**, 598 (1953).
22. P. J. Wheatley, Acta cryst. 7, 68 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

Н. П. ГРЕЧКИН

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭТИЛЕНИМИНА

СООБЩЕНИЕ 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТИЛЕНИМИНА С ХЛОРАНГИДРИДАМИ ДИАЛКИЛФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Фосфорорганические производные этиленимина до настоящего времени не подвергались систематическому исследованию, и в химической литературе имеются лишь отрывочные сведения (почти исключительно патенты) об отдельных соединениях [1—8]. Вместе с тем совершенно очевидно, что фосфорорганические производные этиленимина представляют большой интерес как с точки зрения развития методов синтеза фосфорорганических соединений, так и с точки зрения их практического применения (о чем говорит сравнительно большое количество патентов) и изучения биологической активности.

Используя методику, предложенную Бестианом [1], заключающуюся в действии на галогениды фосфора этиленимина в присутствии триэтиламина в бензоле:

$$(RO)_2P(O)Cl + HN\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + (C_2H_5)_3N \rightarrow (RO_2)P(O)N\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + (C_2H_5)_3N\cdot HCl,$$

мы получили ряд этиленамидов диалкилфосфорных кислот общего вида: $(RO)_2P(O)N\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$, где R — алифатический радикал с количеством C атомов от 1 до 5; кроме того, нами аналогичной реакцией был получен этиленамид диэтилфосфористой кислоты

$$(C_2H_5O)_2PN\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}.$$

Свойства полученных соединений приведены в табл. 1. Используя реакционную способность кольца этиленимина, нам удалось осуществить некоторые превращения полученных циклических амидов диалкилфосфорных кислот. При нагревании этиленамида диэтилфосфорной кислоты с большим избытком диэтиламина в присутствии хлористого аммония этилениминное кольцо разрывается с образованием 1-(N)диэтилфосфон-2-(N)диэтилэтилендиамина. Аналогичная реакция [9] была ранее изучена на примере взаимодействия этилэтиленимина с морфолином и другими аминами и аммиаком

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}N\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + HN(C_2H_5)_2 \rightarrow (C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}NH-CH_2-CH_2N(C_2H_5)_2.$$

Этиленамиды диалкилфосфорных и диэтилфосфористой кислот

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °С (р в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Содержание Р в % найдено	Содержание Р в % вычислено	Выход в %
1	$(CH_3O)_2P(=O)N\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix}$	99,5—100 (10)	1,2212	1,4375	32,42	32,67	20,62; 20,30	20,53	73,5
2	$(C_2H_5O)_2P(=O)N\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix}$	108,5 (9,5)	1,1148	1,4362	42,00	41,91	17.45; 17,57	17,31	82
3	$(n\text{-}C_3H_7O)_2P(=O)N\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix}$	127—128 (10)	1,0584	1,4382	51,36	51,15	14,97; 14,88	14,97	76
4	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(=O)N\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix}$	112—113 (12)	1,0439	1,4310	51,33	51,15	15,03; 15,09	14,97	74
5	$(n\text{-}C_4H_9O)_2P(=O)N\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix}$	146—147 (11)	1,0260	1,4407	60,45	60,38	13,39; 13,45	13,19	87,5*
6	$(i\text{-}C_4H_9O)_2P(=O)N\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix}$	135,5—136 (10,5)	1,0174	1,4367	60,48	60,38	13,16; 13,20	13,19	83*
7	$(i\text{-}C_5H_{11}O)_2P(=O)N\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix}$	155,5—156,5 (10,5)	1,0004	1,4415	69,49	69,67	11,90; 11,85	11,79	81*
8	$(C_2H_5O)_2PN\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix}$	57,5—58,5 (10)	1,0070	1,4458	43,15	43,13	18,95; 19,01	19,02	63,5

* Триэтиламин был взят в избытке (~ 10%).

Присоединением к последнему соединению бромистого этила был получен бромистый триэтил-β(диэтилфосфон)аминоэтиламмоний в виде хорошо кристаллизующегося вещества

$$(C_2H_5O_2)\underset{\underset{O}{\|}}{P}NH - CH_2 - CH_2\underset{\underset{Br}{|}}{N}(C_2H_5)_3.$$

Аналогичное течение реакции наблюдалось при нагревании этиленимида диэтилфосфорной кислоты с тиофенолом: этилениминовое кольцо размывается [10] с образованием β-(диэтилфосфон)аминоэтилфенилсульфида:

$$(C_2H_5O_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}N\langle\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} + SHC_6H_5 \rightarrow (C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}NH - CH_2 - CH_2SC_6H_5.$$

Нужно заметить, что этилениминовое кольцо, замещенное при азоте диалкилфосфоновой группой, в значительной мере теряет реакционную способность: так, например, нам не удалось осуществить раскрытия кольца у фосфонэтиленамидов фенолом, в то время как эта реакция описана для этилениминов [11]. Так же неудачно окончились попытки синтеза N-диалкилфосфоноксазолидинов реакцией диалкилфосфонэтиленамидов с альдегидами и кетонами; для этиленимина эти соединения получаются легко и в мягких условиях [12]. Отношение фосфонэтиленамидов к некоторым другим реагентам (галоидным алкилам, ацилам и др.) изучается.

При взаимодействии хлорангидридов диалкилфосфорных кислот с этиленимином в отсутствие основания циклический амид разрушается хлористым водородом с образованием β-хлорэтиламидов диалкилфосфорных кислот

$$(RO)_2POCl + HN\langle\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} \rightarrow (RO)_2P(O)N\langle\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} + HCl;$$

$$(RO)_2P(O)N\langle\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} + HCl \rightarrow (RO)_2P(O)NHCH_2 - CH_2Cl.$$

Всего получено семь β-хлорэтиламидов, в которых R — алифатический радикал с числом C атомов от 1 до 5. Константы полученных соединений приведены в табл. 2.

Попытка синтеза β-хлорэтиламида диэтилфосфористой кислоты из хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты с этиленимином не увенчалась успехом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез этиленамидов диалкилфосфорных кислот. Все соединения были получены в аналогичных условиях. Раствор 31,4 *г* (0,157 *мол*) хлорангидрида ди-н.пропилфосфорной кислоты в 50 *мл* сухого бензола прибавляется по каплям к раствору 6,75 *г* (0,157 *мол*) этиленимина и 15,8 *г* (0,157 *мол*) триэтиламина в бензоле в течение 40 мин. при температуре $-5 \div +5°$. После того как весь хлорангидрид был прилит, охлаждение убрано и смесь перемешивалась 1,5—2 часа при комнатной температуре; далее реакционная масса нагревалась в течение 1 часа при 40—50°. Все указанные процедуры осуществлялись при сильном перемешивании реагентов проволочной (нихромовой) мешалкой. После охлаждения

Таблица 2

β-Хлорэтиламиды диалкилфосфорных кислот

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено	Содержание P в % найдено	Содержание P в % вычислено	Выход в %
1	$(CH_3O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}NH—CH_2—CH_2Cl$	114—115 (1,5)	1,2960	1,4537	39,16	39,74	16,71; 16,87	16,56	79,5
2	$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}NH—CH_2—CH_2Cl$	148 (5)	1,1865	1,4473	48,57	48,97	14,31	14,39	65
3	$(n\text{-}C_3H_7O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}NH—CH_2—CH_2Cl$	123—124 (0,7)	1,1297	1,4478	57,68	58,21	12,76; 12,86	12,74	72,5
4	$(i\ C_3H_7O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}NH—CH_2—CH_2Cl$	104—106 (1,0)	1,1090	1,4404	57,91	58,21	12,95; 13,06	12,74	73
5	$(n\ C_4H_9O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}NH—CH_2—CH_2Cl$	148,5—150 (1,7)	1,0847	1,4499	67,25	67,45	11,60; 11,71	11,42	74,5
6	$(i\text{-}C_4H_9O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}NH—CH_2—CH_2Cl$	136,5—138 (1,7)	1,0761	1,4458	67,25	67,45	11,71; 11,48	11,42	62
7	$(i\ C_5H_{11}O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}NH—CH_2—CH_2Cl$	152—153,5 (1,4)	1,0552	1,4495	76,21	76,68	10,56; 10,45	10,38	60,5

до комнатной температуры солянокислый триэтиламин отфильтрован, два раза промыт сухим бензолом, высушен и взвешен. Получено 20 *г* вещества (94% от теорет). Бензол от фильтрата отогнан под вакуумом. Остаток после двух перегонок из колбы Арбузова дал чистое вещество (3) (табл. 1) с выходом 76% от теорет.

2. Взаимодействие этиленамида диэтилфосфорной кислоты с диэтиламином. 5,3 *г* этиленамида диэтилфосфорной кислоты, 21,5 *г* диэтиламина и ~0,1 *г* хлористого аммония нагревались в запаянной трубке при 80—85° в течение 28,5 час. Избыток амина отогнан под вакуумом. Остаток после двукратной разгонки дал 4,5 *г* (65,7% от теорет.) жидкого вещества с т. кип. 104—105° (1); d_4^{20} 1,0157; n_D^{20} 1,4439; найдено *MR* 65,97; вычислено *MR* 66,52

Найдено %: P 12,70; 12,62
$C_{10}H_{25}N_2O_3P$. Вычислено %: P 12,30

3. Присоединение бромистого этила к 1-(N)диэтилфосфон-2-(N)диэтилэтилендиамину (I). 1,6 *г* вещества (I) с большим избытком бромистого этила (3 *мл*) хранились при комнатной температуре; через несколько часов начинают выпадать кристаллы. Через 5 дней избыток C_2H_5Br удален. Получено 2,25 *г* сырых кристаллов (98% от теорет.). После перекристаллизации из C_2H_5Br вещество имело т. пл. 135—137° с предварительным намоканием, вторичная перекристаллизация не изменила температуры плавления.

Найдено %: P 8,42; 8,77
$C_{12}H_{30}BrN_2O_3P$. Вычислено %: P 8,59

4. Взаимодействие этиленамида диэтилфосфорной кислоты-1 с тиофенолом. Раствор 10 *г* вещества (1) и 6,15 *г* тиофенола в 50 *мл* четыреххлористого углерода перемешивался при комнатной температуре 7 час., после чего смесь оставлена на ночь; далее, содержимое колбы нагрето до 50° и перемешивалось при этой температуре в течение часа. После отгонки растворителя получены исходные соединения и немного вещества с т. кип. 105—115° (4 *мм*). Все слито вместе и нагрето с обратным холодильником до 80—85° в течение 7 час. После двух разгонок из колбы Арбузова выделена фракция с т. кип. 195—198° (2 *мм*); n_4^{20} 1,5288; d_D^{20} 1,1655; найдено *MR* 76,45; вычислено *MR* 76, 43. Выход 62% от теорет.

Найдено %: P 10,74; 10,79
$C_{12}H_{20}NO_3PS$. Вычислено %: P 10,73

5. Синтез хлорэтиламидов диалкилфосфорных кислот. Условия синтеза не изменялись. Раствор 6,6 *г* этиленимина (0,153 *мол*) в 25 *мл* хлороформа по каплям прибавлялся к раствору 30,7 *г* (0,153 *мол*) хлорангидрида ди-н. пропилфосфорной кислоты в 75 *мл* хлороформа, охлажденному до —15°, в течение 50 мин. с перемешиванием. Смесь выдержана при температуре —15—0° 1 час, охлаждение убрано и все оставлено на ночь при комнатной температуре Хлороформ отогнан под вакуумом, остаток после двух перегонок из колбы Арбузова дал достаточно чистое вещество (3) (табл. 2) с выходом 72,5% от теорет.

ВЫВОДЫ

1. Действием этиленимина на хлорангидриды диалкилфосфорных кислот в присутствии триэтиламина получены с хорошими выходами соответствующие этиленамиды диалкилфосфорных кислот.

2. Изучены продукты реакции этиленамида диэтилфосфорной кислоты с диэтиламином и тиофенолом.

3. Показано уменьшение реакционной способности этилениминового кольца при замещении иминного водорода на диалкилфосфиновую группу.

4. Действием этиленимина на хлорангидриды диалкилфосфорных кислот в отсутствие основания получены соответствующие β-хлорэтиламиды диалкилфосфорных кислот.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
30. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Bestian, Ann. 566, 2/3, 210 (1950).
2. T. Wagner-Jauregg, J. J. O. Neile, W. H. Sumnerson, J Am. Chem. Soc. 73, 5202 (1951).
3. Ам. пат. 2654758; C. A. 48, 10053 (1954).
4. Ам. пат. 2606900—901—902; C. A. 47, 5424 (1953).
5. Ам. пат. 2520619; C. A. 45, 8049 (1951).
6. Ам. пат. 2475068; C. A. 43, 7965 (1949).
7. Ам. пат. 2670347; C. A. 49, 2481 (1955).
8. Герм. пат. 900814; C. A. 49, 3241 (1955).
9. L. B. Clapp, J. Am. Chem. Soc., 70, 184 (1948).
10. G. Meguerian, L. B. Clapp, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2121 (1951).
11. L. B. Clapp, J. Am. Chem. Soc. 73, 2584 (1951).
12. J. B. Doughty, C. Lazzell, A. R. Collett, J. Am. Chem. Soc. 72, 2866 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

П. М. АРОНОВИЧ и Б. М. МИХАЙЛОВ

О ДЕЙСТВИИ АКТИВНОГО АЗОТА НА ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

СООБЩЕНИЕ 1

Среди многочисленных исследований, посвященных изучению природы активного азота и его послесвечения, лишь небольшое число работ затрагивает вопрос о действии активного азота на органические вещества. В 1911 г. Стрэтт [1] качественными опытами показал, что активный азот вступает в реакцию с органическими веществами с образованием синильной кислоты и, в некоторых случаях, темного смолообразного вещества на стенках сосуда. Кроме того, при реакции с бензолом был обнаружен запах бензонитрила и фенилизонитрила. Значительно позже, в 1938 г. [2], действию активного азота были подвергнуты дифенилацетилен, бензонитрил, тетралин и изопрен. При этом также наблюдалось образование синильной кислоты (которая определялась количественно) и высокомолекулярного осадка, содержавшего от 16 до 28% азота. В течение последних пяти лет появился ряд работ Винклера с сотрудниками, детально исследовавших реакции активного азота с несколькими алифатическими углеводородами: метаном, этаном [3], пропаном [4], н. бутаном и изобутаном [5], этиленом [6], пропиленом [7], изобутиленами [8] и ацетиленом [9]. При этом были определены скорости образования продуктов реакции.

Таким образом, реакция активного азота с органическими веществами изучена до настоящего времени лишь на весьма ограниченном числе примеров. Нам казалось интересным несколько расширить круг этих соединений с целью сравнения реакционной способности органических веществ различных классов по отношению к активному азоту. За критерий оценки реакционной способности веществ мы приняли количество азота, вступающего в реакцию. Было изучено действие активного азота на некоторые углеводороды, карбонильные соединения, карбоновые кислоты и сложные эфиры. При этих реакциях наблюдалось выделение цианистого водорода, а в некоторых случаях происходило также образование темного осадка на стенках реакционного сосуда. Кроме того, в ловушках, охлаждаемых жидким азотом, наряду с исходным веществом, конденсировались некоторые продукты реакции.

Стеариновая и олеиновая кислоты и эфиры олеиновой и фталевой кислоты подвергались действию активного азота в жидком состоянии. При этом получалось незначительное количество HCN (несколько миллиграммов в час). В то же время реакция активного азота с парообразной уксусной кислотой идет значительно энергичнее — количество HCN почти в 10 раз больше, чем при реакции с жидкой стеариновой кислотой, хотя в последнем случае опыт проводился при повышенной температуре. Такое увеличение количества образующегося цианистого водорода не может быть отнесено за счет различной реакционной способности уксусной и стеариновой кислот и обусловлено, очевидно, их различным агрегатным состоянием, поскольку концентрация атомарного азота при прохождении через жидкость должна резко падать вследствие рекомбинации.

В опытах с парообразными веществами реакционным сосудом вначале служила цилиндрическая трубка; позднее трубка была заменена шаром. Оказалось, что при работе в шаре, т. е. при уменьшении степени дезактивации азота на стенках сосуда, количество HCN возрастает в несколько раз по отношению к количеству цианистого водорода, получаемому в трубке. Эти данные показывают, что образование цианистого водорода происходит в объеме. Следует отметить, что, наряду с относительно большим количеством цианистого водорода, образуются лишь следы дициана.

Образование осадка происходит исключительно на стенках реакционного сосуда. Осадок по внешнему виду и свойствам подобен продукту полимеризации синильной кислоты, а также полимеру циана, полученному Сыркиной и Шехтер [10] пропусканием разряда через дициан. Если бы осадок, полученный нами, также представлял продукт полимеризации HCN или CN, то его образование должно было бы наблюдаться при реакциях активного азота со всеми органическими веществами. В действительности осадок образуется лишь при реакциях с ненасыщенными и ароматическими соединениями. Единственным исключением является циклогексанон, который образует значительно меньше осадка, чем бензальдегид, бензол, нафталин и циклогексен. Очевидно, в образовании осадка, кроме HCN и CN, принимают участие другие радикалы или молекулы, что подтверждается также атомарным отношением углерода к азоту. Например в твердом продукте реакции с бензолом отношение C : N равно приблизительно 2, а в случае циклогексена на каждый атом азота приходятся почти 4 атома углерода. Кроме C, H и N осадки содержат кремний (присутствие которого объясняется, вероятно, образованием в разрядной трубке нитридов кремния) и кислород, который содержался в виде следов в азоте, поступавшем в систему. При гидролизе осадков 30%-ным раствором едкого кали 82—84% азота, содержавшегося в осадке, отщепляются в виде аммиака. Относительно легкое отщепление аммиака указывает, что в осадках содержатся, вероятно, иминные или нитрильные группировки. Верстиг и Винклер [9], основываясь на других соображениях, также считают, что в осадке, полученном при реакции ацетилена с активным азотом, содержатся нитрильные группы.

Несомненный интерес представляет идентификация продуктов реакции, конденсирующихся в охлаждаемых ловушках, однако подобное исследование сильно осложняется вследствие исчезающе малых количеств образующихся веществ. Кроме того, в некоторых случаях, в особенности при реакции с бензальдегидом, образуется настолько сложная смесь продуктов реакции, что из нее не удается выделить индивидуальных веществ. Выделение и идентификацию некоторых продуктов реакции, собираемых в ловушках, удалось осуществить лишь в опытах с бензолом, нафталином (см. сообщение 2) и циклогексаноном.

При реакции с циклогексаноном были выделены относительно большие количества циангидрина циклогексанона, который образуется в результате присоединения HCN к непрореагировавшему кетону. Следовало ожидать, что при реакции активного азота с бензальдегидом также образуется соответствующий циангидрин, но нам не удалось его выделить. Кипячением смеси продуктов с соляной кислотой было получено небольшое количество вещества, являющегося, вероятно, миндальной кислотой.

Жидкие вещества после действия на них активного азота сильно темнели, становились более вязкими и содержали несколько процентов азота. Из олеиновой кислоты, подвергнутой действию активного азота, было выделено небольшое количество стеариновой кислоты. Очевидно, под влиянием активного азота происходит отщепление водорода, который затем гидрирует олеиновую кислоту. Подобное явление уже наблюдалось ранее [11] при действии тлеющего разряда на олеиновую кислоту в атмосфере воздуха или азота. Это наблюдение согласуется также с данными Винклера и сотрудников [6—8] относительно образования насыщенных

Таблица

№ по пор.	Вещество		Форма реактора	Продолжительность реакции в час.	Количество введенного азота в г	Образовалось				Вступило в реакцию азота					Примечание
	наименование	агрегатное состояние				HCN в мг/час	осадка			с образованием			всего		
							в мг/час	содержание N в %	содержание C в %	HCN в мг/час	осадка в мг/час	других продуктов в мг/час	в мг/час	в % к введенному	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	Стеариновая кислота	Жидкость	Пробирка	15	210	1,6	Нет	Нет	Нет	—	—	—	—	—	Температура стеариновой кислоты 70°
2	Олеиновая кислота	»	»	10	140	7,7	»	»	»	-		—	-	—	Температура олеиновой кислоты 70°
3	То же	»	»	15	210	1,7	»	»	»	0,9	—	1,2	2,1	0,015	Вещество после реакции содержит 3,3% N
4	Дибутилфталат	»	»	15	210	3,1	»	»	»	1,6	—	2,4	4,0	0,03	Вещество после реакции содержит 2,3% N
5	Бутилолеат	»	»	15	210	4,2	»	»	»	—	—	—	—	—	
6	Уксусная кислота	Пар	Трубка	10	140	15,6	»	»	»	8,1	—	.	8,1	0,06	
7	н. Гексан	»	»	15	435	53,6	»	»	»	27,8	—	—	27,8	0,095	
8	»	»	Шар	50	1450	117,6	»	»	»	60,6	—	—	60,6	0,21	
9	Циклогексан	»	Трубка	50	1450	31,0	»	»	»	16,1	—	—	16,1	0,05	
10	»	»	Шар	15	435	91,9	»	»	»	47,6	—	—	47,6	0,16	
11	Циклогексен	»	»	50	1450	140,5	15,8	16,7	59,2	72,8	2,6	—	75,4	0,26	
12	Бензол	»	Трубка	50	700	10,2	15,6	25,2	49,7	5,3	3,9	-	9,2	0,06	
13	»	»	Шар	50	1450	45,3	Не определено			23,5	—	—	—	—	
14	Нафталин	»	»	50	700	6,4	22,8	18,9	50,3	3,3	4,3	—	7,6	0,05	
15	Циклогексанон	»	»	44	1275	23,6	7,5	15,0	52,47	12,2	1,1	4,5	17,8	0,06	Получен циангидрин 25,2 *мг/час* и вещество с 12,6% N 13 *мг/час*
6	Бензальдегид	»	»	38	1100	18,8	74,0	15,5	54,6	9,7	11,5	—	—	—	

углеводородов при действии активного азота на соединения ряда этилена.

В таблице указаны результаты всех проведенных опытов, однако при рассмотрении этих данных следует учитывать, что опыты с жидкостями трудно сравнивать с другими опытами, в которых вещества реагировали в парообразном состоянии. Кроме того, длительность первых опытов составляла лишь 10—15 час. Позже мы увеличили продолжительность опытов до 40—50 час., считая, что получаемые средние значения правильнее отражают истинные величины.

Сравнивая отдельные опыты с жидкостями и основываясь на количестве образующегося цианистого водорода, можно отметить, что наличие двойной связи в молекуле карбоновой кислоты сильно повышает ее реакционную способность по отношению к активному азоту (ср. данные по олеиновой и стеариновой кислотам) и что эфиры ароматических карбоновых кислот более устойчивы к действию активного азота, чем эфиры ненасыщенных алифатических кислот. Данные, приведенные по реакции с бензальдегидом, нельзя считать полными, поскольку остались неисследованными довольно значительные количества продуктов, конденсирующихся в ловушках.

Сравнивая общее количество азота, вступившего в реакцию (столбец 14 таблицы), видно, что наиболее энергично реагирует с активным азотом циклогексен, затем следует н.гексан, циклогексан и наиболее устойчивым к действию активного азота из исследованных углеводородов является бензол (опыты с нафталином непоказательны вследствие недостаточного количества паров вещества, находившихся в реакторе). Бо̀льшая реакционная способность н. гексана сравнительно с циклогексаном указывает на относительную устойчивость вещества, создаваемую наличием циклической группировки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азот из баллона проходил через осушительную систему и нагретые медные стружки, после чего поступал в разрядную трубку. Трубка работала при напряжении 2100—2500 V, средней силе тока 140—180 *m*A и давлении 10—15 *мм* рт. ст. При реакции с жидкостями светящийся газ, по выходе из разрядной трубки, пробулькивал через вещество, помещенное в пробирку, которая находилась на расстоянии 18 *см* от анода разрядной трубки.

При реакции с газообразными веществами реакционным сосудом служила трубка (диаметром 2,5 *см*) или шар (диаметром 12 *см*), в которые на расстоянии 18 *см* от разряда впаяны узкие отводные трубки со стеклянным краном, оканчивающиеся капилляром; через последний поступали пары вещества. При реакции с нафталином вещество насыпали тонким слоем в шар. В опытах с циклогексаноном и бензальдегидом вещества также испаряли непосредственно в шаре, прибавляя их небольшими каплями.

Продолжительность реакции в течение одного дня составляла 5—7 час. По выключении разряда летучие продукты реакции из охлаждаемых ловушек отгоняли в поглотители, содержащие 5%-ный раствор KOH, и полученный раствор титровали 0,1 *N* раствором азотнокислого серебра по Либиху. Если при реакции на стенках образовался осадок, то по окончании всего опыта реакционный шар и трубку наполняли метиловым спиртом и оставляли на двое суток, после чего нерастворившуюся часть осадка удавалось легко соскоблить. При действии активного азота на вещества наблюдалось небольшое разогревание и реакции проходят при 25—30°.

Опыты с олеиновой кислотой. Содержимое пробирки после реакции

представляет вязкое коричневое масло с зеленой люминесценцией: его обрабатывали эфиром. Эфирный раствор встряхивали с разбавленной щелочью. Из водного слоя подкислением выделяли светложелтый осадок (35 *мг*), который после кристаллизации из метилового спирта плавился при 63—64°; смешанная проба со стеариновой кислотой плавится при 64—65°.

Опыты с циклогексеном. Для определения дициана отгонку летучих продуктов после 8-часовой реакции производили в поглотители, наполненные раствором азотнокислого серебра. По выходе из склянок с $AgNO_3$ газы попадали в поглотители с раствором KOH. Найдено: 6.78 *мг* дициана, или 0,84 *мг/час*. Навеску (0,2556 *г*) осадка со стенок растворяли в 10 *мл* 30%-ного раствора KOH и раствор кипятили в течение 25 час., собирая отгоняющуюся жидкость в 50 *мл* 0,1 *N* HCl. Объем нагреваемого раствора поддерживали постоянным путем прибавления воды. Найдено 0,03514 *г* N (82,1% от взятого количества).

Опыты с бензолом. Для определения количества дициана летучие продукты после 8-часовой реакции поглощали 5%-ным водным аммиаком. Половину раствора из поглотителей выпаривали; сухой остаток весил 3,6 *мг*, что соответствует (в расчете на весь объем) 5,6 *мг* дициана, или 0,7 *мг/час*. При титровании второй половины раствора азотнокислым серебром найдено (в пересчете на общее количество) 364 *мг* HCN. 0.1516 *г* не растворимого в спирте осадка, содержащего 48,78% C, 5,59% H, 26,41% N и 5,3% золы, кипятили в течение 20 час. с 10 *мл* 30%-ного раствора KOH. Найдено 0,0335 *г* N (84% от взятого количества).

К оставшемуся в колбе щелочному раствору прибавляли H_2SO_4 до кислой реакции. Выпавший объемистый осадок растворялся в концентрированном растворе KOH, не горел и не обугливался, не давал качественной реакции на молибден. Порошок растворялся в смеси H_2SO_4 и HF, жидкость полностью испарялась при нагревании.

Опыты с нафталином. При гидролизе не растворимого в спирте осадка (0,1336 *г*) отогналось в виде аммиака 0,0213 *г* N (84,4% от взятого количества). С целью доказательства наличия в растворе хлористого аммония 400 *мл* раствора выпаривали досуха; вес остатка 0,71 *г*. После кристаллизации из воды получали белый кристаллический осадок, который интенсивно возгонялся при температуре выше 300°.

Опыты с циклогексаноном. Содержимое охлаждаемых ловушек после отгонки HCN смывали циклогексаноном и перегоняли раствор в вакууме. При 97° (3 *мм*) собирали бесцветное масло — 1,11 *г*.

Найдено %: C 67,31; H 8,94; N 10,94
$C_7H_{11}ON$. Вычислено %: C 67,16; H 8,86; N 11,19

Остаток в колбе после перегонки представлял темнокоричневую вязкую жидкость, содержащую 12,59% N.

Смесь 0,5 *г* полученного циангидрина циклогексанона и 1,5 *мл* концентрированной соляной кислоты кипятили в течение 3 час. и по охлаждении обрабатывали эфиром. Осадок, полученный после удаления эфира, растворяли в соде, раствор промывали эфиром и подкисляли. После кристаллизации из бензола — н.гексана выделяли 0,16 *г* 1,1-оксициклогексанкарбоновой кислоты с т. пл. 105—106°; литературные данные: т. пл. 106—107° [12]

Найдено %: C 57,82; H 8,36
$C_7H_{12}O_3$. Вычислено %: C 58,30; H 8,32

Смесь 0,15 *г* полученного циангидрина циклогексанона, 0,15 *г* циклогексанона и 1 *мл* концентрированной соляной кислоты оставляли стоять на двое суток при комнатной температуре. Выпавшие белые кристаллы отфильтровывали и высушивали; вес 0,14 *г*, т. пл. 193—195°; после кри-

сталлизации из спирта т. пл. 193,5—194,5°. Юлтэ [13] указывает для 1'-окси-1-циандициклогексилового эфира т. пл. 194°.

Найдено %: C 69,72; H 9,52; N 6,15
$C_{13}H_{21}O_2N$. Вычислено %: C 69,92; H 9,48; N 6,27

Опыты с бензальдегидом. Содержимое ловушек смывали бензолом, смолообразный осадок отфильтровывали, раствор промывали содовым раствором и отгоняли бензол до объема ~ 10 *мл*. К остатку прибавляли 3 *мл* концентрированной соляной кислоты и смесь кипятили в течение 3 час. Бензольный слой обрабатывали содой. Содовый раствор подкисляли и экстрагировали эфиром. По удалении эфира и кристаллизации остатка из бензола получали белые кристаллы с т. пл. 107—111°; смешанная проба с бензойной кислотой плавилась при 83—88°.

ВЫВОДЫ

1. Сравнение реакционной способности некоторых органических веществ по отношению к активному азоту показало, что исследованные соединения могут быть расположены в следующий ряд по их убывающей реакционной способности: циклогексен > н. гексан > циклогексан > бензол > циклогексанон > уксусная кислота > н. бутиловый эфир олеиновой кислоты > ди-н. бутиловый эфир фталевой кислоты > олеиновая кислота > стеариновая кислота.
2. Основным продуктом реакции между активным азотом и исследованными органическими веществами является цианистый водород, образование которого происходит в объеме. Дициан образуется лишь в виде следов.
3. При действии активного азота на ненасыщенные и ароматические соединения на стенках сосуда образуются твердые вещества, содержащие от 16 до 26% азота. При щелочном гидролизе этих веществ происходит почти полное отщепление содержавшегося в них азота в виде аммиака.
4. Действие активного азота на циклогексанон приводит к образованию, помимо цианистого водорода и небольшого количества осадка, циангидрина циклогексанона.
5. При взаимодействии активного азота и олеиновой кислоты происходит образование стеариновой кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. A 85, 219 (1911); 86, 56, 262 (1912); 87, 179 (1912); 88, 339 (1913); 91, 303 (1915); 92, 438 (1916).
2. L. Howard, G. Hillbert, J. Am. Chem. Soc. 60, 1918 (1938).
3. H. Blades, C. A. Winkler, Can. J. Chem. 29, 1022 (1951).
4. M. Onyszchuk, L. Breitman, C. A. Winkler, Can. J. Chem. 32, 351 (1954).
5. R. A. Back, C. A. Winkler, Can. J. Chem. 32, 718 (1954).
6. J. H. Greenblatt, C. A. Winkler, Can. J. Research B 27, 721 (1949) J. Versteeg, C. A. Winkler, Can. J. Chem. 31, 1 (1953).
7. G. S. Trick, C. A. Winkler, Can. J. Chem. 30, 915 (1952).
8. H. Gesser, C. Lumer, C. A. Winkler, Can. J. Chem. 31, 346 (1953).
9. J. Versteeg, C. A. Winkler, Can. J. Chem. 41, 129 (1953).
10. К. Сыркина и А. Шехтер, ДАН 26, 452 (1940).
11. E. Eichwald, Ang. Chem. 35, 505 (1922).
12. H. Bucherer, Ber. 27, 1231 (1894).
13. A. J. Ultee, Rec. trav. chim. 28, 1 (1909).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

А. Д. ПЕТРОВ, В. Ф. МИРОНОВ и Д. МАШАНЦКЕР

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ДИ- И МОНОХЛОРАЛКИЛСИЛАНХЛОРИДОВ. ПЕРЕГРУППИРОВКА 1,2-БИС-(ТРИХЛОРСИЛИЛ)ХЛОРЭТАНА ПРИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ ХЛОРИСТЫМ АЛЮМИНИЕМ

Одним из методов синтеза непредельных кремнеорганических соединений является отщепление HX от разнообразных галоидированных кремнеорганических веществ. Ушаков и Итенберг [1] впервые получили таким образом непредельный кремнеуглеводород $(C_2H_5)_3SiCH = CH_2$, отщепив HCl спиртовой щелочью от $(C_2H_5)_3SiCHClCH_3$. Впоследствии этот метод был модифицирован заменой спиртовой щелочи хинолином [2] или хлористым алюминием [3]. Эти последние реагенты расширили рамки метода, позволив проводить дегидрохлорирование также и хлорированных алкилсиланхлоридов. Однако возможность широкого применения для дегидрохлорирования этих реагентов, особенно $AlCl_3$, изучена совершенно недостаточно. Сравнительных данных по их применению также нет. Только для одного соединения $(Cl_3SiCH_2CH_2Cl)$ дегидрохлорирование было проведено как хинолином [4], так и хлористым алюминием [3].

Кроме указанного примера, $AlCl_3$ успешно был применен для отщепления HCl всего лишь от трех соединений: α-, β- и γ-хлорпропилтрихлорсиланов [5].

В то же время известно, что ряд α-, β- и γ-хлоралкилсиланов под действием $AlCl_3$ вместо отщепления HCl, претерпевают или внутримолекулярную перегруппировку или распад молекулы [4, 6, 7]. Настоящее исследование было предпринято в целях выяснения границ применения $AlCl_3$ и хинолина и получения сравнительного материала по дегидрохлорированию одних и тех же соединений обфими реагентами.

Таблица 1

№ по пор.	Реагент		AlCl₃				Хинолин [8]		
	исходные вещества	положение Cl	получено	положение Cl	выход в % при 200 мм	выход в % при 750 мм	получено	положение Cl	выход в %
1	$Cl_3SiCCl_2CH_3$	α, α	$Cl_3SiCCl=CH_2$	α	78	67	$Cl_3SiCCl=CH_2$	α	58
2	$Cl_3SiCHClCH_2Cl$	α, β	$Cl_3SiCH=CHCl$	β	0	47	$Cl_3SiCCl=CH_2$	α	80,5
3	$Cl_3SiCH_2CHCl_2$	β, β	$Cl_3SiCH=CHCl$	β	78	52	$Cl_3SiCH=CHCl$	β	50

Мы подвергли перегонке в присутствии $AlCl_3$ α, α-, α β- и β, β-дихлорэтилтрихлорсиланы, отщепление HCl от которых хинолином недавно было проведено Зоммер и сотрудниками [8]. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Здесь важно отметить и то, что $AlCl_3$ дает по сравнению с хинолином в 1,5 раза более высокий выход α- и β-хлорвинилтрихлорсиланов (№ 1 и 3) и особенно то, что оба реагента приводят к различным результатам в случае отщепления HCl от α, β-дихлорэтилтрихлорсилана (№ 2) *.

Дегидрохлорирование соединений № 1 и 2 проводилось перегонкой их при вакууме из колбы с дефлегматором в присутствии каталитических количеств $AlCl_3$. Проведение этих реакций при атмосферном давлении снижало выходы хлорвинилтрихлорсиланов и повышало количество $SiCl_4$, однако в случае α, β-дихлорэтилтрихлорсилана дегидрохлорирование прошло лишь при перегонке под атмосферным давлением.

Бейли и Пипес [5] показали, что α-, β- и γ-хлорпропилтрихлорсиланы с хорошими выходами образуют смесь аллил- и пропенилтрихлорсиланов при дегидрохлорировании $AlCl_3$. Мы предприняли дегидрохлорирование хинолином как β- и γ-хлорпропилтрихлорсиланов, так и впервые нами синтезированных β- и γ-хлоризобутилтрихлорсиланов. Оказалось, что β-изомеры при этом дали лишь соответственно пропенилтрихлорсилан (61%) и изокротилтрихлорсилан (76%), а γ-изомеры не отщепляли HCl вовсе.

Попытка дегидрохлорировать хинолином γ-хлорпропилметилдихлорсилан и α-хлорэтилтриэтилсилан также окончилась неудачно. Лишь 10-часовое кипячение с обратным холодильником $(C_2H_5)_3SiCHClCH_3$ и хинолина дало ~10% $(C_2H_5)_3SiCH{=}CH_2$. Как сообщил Агри [9], $Cl_3SiCHClCH_3$ также с выходом всего в 13% превращается при действии хинолина в $Cl_3SiCH{=}CH_2$. Дегидрохлорирование γ-хлоризобутилтрихлорсилана хлористым алюминием привело к образованию смеси металлил- и изокротилтрихлорсиланов (1 : 1):

$$Cl_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} Cl_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 + Cl_3SiCH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3.$$

γ-Хлорпропилметилдихлорсилан при действии $AlCl_3$ претерпел почти количественный распад до CH_3SiCl_3. Сравнительные результаты по дегидрохлорированию хинолином и $AlCl_3$ приведены в табл. 2.

Таким образом, на основании литературных и полученных нами данных видно, что хинолин пригоден для дегидрохлорирования в основном β-хлоралкилсиланхлоридов, причем его применение приводит только к образованию соединений с α-положением двойной связи. Хлористый же алюминий, отщепляя HCl как от β-, так и от α-, и γ-хлоралкилтрихлорсиланов, приводит к смеси соединений с α- и β-положением двойной связи. Однако замена в α-, β- или γ-хлоралкилтрихлорсиланах хотя бы одного из трех атомов хлора у Si на алкильный радикал делает применение $AlCl_3$ уже невозможным. Отщепления HCl при этом не происходит, для α-хлоридов наблюдается как перегруппировка, так и распад молекулы [6], а для β- и γ-галогенидов так называемые β- и γ-распад [4, 7].

Интересные результаты показало дегидрохлорирование как хинолином, так и хлористым алюминием 1,2-бис(трихлорсилил)хлорэтана (V). В случае хинолина был получен с выходом 70% 1,2-бис-(трихлорсилил)-этилен (XIII) с т. пл. + 36,1°, который был затем метилирован до 1,2-бис-(триметилсиллил)этилена (XIV) (см. схему 1). Однако физические свойства (XIV), сопоставленные со свойствами его структурных аналогов с ординарной и тройной связями и особенно большая экзальтация молекулярной рефракции (+0,83) (табл. 3), первоначально вызвали у нас сомнения (несмотря на хорошие данные анализа) в чистоте полученного

* Пиролиз [9] этого соединения при 610° приводит к 43%-ному выходу смеси, состоящей из α- и β-хлорвинилтрихлорсиланов.

соединения. Поэтому был осуществлен другой путь получения этого соединения конденсацией $(CH_3)_3SiCH{=}CHCl$ и $(CH_3)_3SiCl$ при помощи натрия.

Таблица 2

№ по пор.	Исходное соединение	Реагент: хинолин — получено	хинолин — выход в %	$AlCl_3$ — получено	$AlCl_3$ — выход в %
1	$Cl_3SiCH_2CHClCH_3$	$Cl_3SiCH=CHCH_3$	61	$Cl_3SiCH=CHCH_3$, $Cl_3SiCH_2CH=CH_2$ } 2 : 1[5]	53,5
2	$Cl_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$	Исходное	—	$Cl_3SiCH=CHCH_3$, $Cl_3SiCH_2CH=CH_2$ } 3 : 1[5]	68
3	$Cl_3SiCH_2C(CH_3)_2Cl$	$Cl_3SiCH{=}C(CH_3){-}CH_3$	76,5	—	—
4	$Cl_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$	Исходное	—	$Cl_3SiCH=C(CH_3)_2$, $Cl_3SiCH_2C(CH_3)=CH_2$ } 1 : 1	47
5	$CH_3Cl_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$	Исходное	—	CH_3SiCl_3	85
7	$(C_2H_5)_3SiCHClCH_3$	$(C_2H_5)_3SiCH{=}CH_2$	10		

По аналогичному пути был синтезирован также 1,1-бис-(триметилсилил)этилен (XV) изомер (XIV) (схема). β-Хлорвинилтриметилсилан был получен метилированием $Cl_3SiCH{=}CHCl$.

Следует заметить, что по аналогии с $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$, который под действием CH_3MgBr распадается с образованием этилена и $(CH_3)_4Si$ [12], можно было ожидать, что метилирование $ClSiCH{=}CHCl$ не удастся.

Таблица 3

Формула вещества	Т. кип. в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	Δ
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ [10]	150—151	1,4204	0,7536	58,60	58,43	+0,17
$(CH_3)_3SiCH=CHSi(CH_3)_3$	145	1,4310	0,7589	58,79	57,96	+0,83
$(CH_3)_3SiC\equiv CSi(CH_3)_3$ [11]	134	1,4260	0,7703	56,65	56,82	—0,17

Однако и метилирование $Cl_3SiCH{=}CHCl$ и использование полученного $(CH_3)_3SiCH=CHCl$ в реакции Вюрца с $(CH_3)_3SiCl$ прошли без какого-либо распада молекулы, в отличие как от $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$, так и от соединения типа $M{-}CH{=}CHCl$ [13] (где M—Pb, Sn и др.), которые под действием разнообразных реагентов, в том числе RMgX, распадаются с элиминированием этилена или ацетилена соответственно.

Сравнение свойств изомерных веществ (XIV) и (XV) показало их резкое различие. У (XIV) наблюдается большая экзальтация *MR*, а у (XV) экзальтации почти нет. Далее, если интенсивность характеристических

линий двойной связи в спектрах КРС у (XIV) достаточно велика и ширина ее достигает 20 $см^{-1}$, то в (XV) эта линия едва просматривается. Скорость присоединения родана к (XIV) оказалась в 10 раз большей, чем в (XV). И, наконец, если из (XIV) не удалось получить полимера в присутствии перекиси даже при 5500 *атм*, то (XV) в этих условиях полимеризовался до пентамера.

В случае перегонки вещества (V) с $AlCl_3$ продукт дегидрохлорирования оказался жидким (т. пл. — 10 + 10°). После метилирования его и исследования спектров КРС и ИК (проведенного Ю. П. Егоровым) оказалось, что полученное вещество является смесью (XIV) и (XV).

$$Cl_3Si\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_2SiCl_3 \quad (V)$$

$$(V) \xrightarrow{\text{хинолин}} Cl_3SiCH{=}CHSiCl_3 \quad (XIII) \xrightarrow{CH_3MgI} (CH_3)_3SiCH{=}CHSi(CH_3)_3 \quad (XIV)$$

$$(CH_3)_3SiCH{=}CHCl \quad (XI) \xrightarrow{Na\ +\ (CH_3)_3SiCl} (CH_3)_3SiCH{=}CHSi(CH_3)_3 \quad (XIV)$$

$$(V) \xrightarrow{AlCl_3} \underbrace{\underset{(XVI)}{Cl_3SiCH{=}CHSiCl_3} + Cl_3Si\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{\|}{C}}SiCl_3}_{(XVII)} \xrightarrow{CH_3MgBr} (CH_3)_3SiCH{=}CHSi(CH_3)_3 + (CH_3)_3Si\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{\|}{C}}Si(CH_3)_3 \quad (XV)$$

$$(CH_3)_3SiCCl{=}CH_2 \quad (XII) \xrightarrow{(CH_3)_3SiCl\ +\ Na} (CH_3)_3Si\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{\|}{C}}Si(CH_3)_3 \quad (XV)$$

Предположение о том, что вещество (XIII) могло под влиянием $AlCl_3$ изомеризоваться в (XVI), не подтвердилось, так как перегонка вещества (XIII) с $AlCl_3$ даже при атмосферном давлении (~ 195°) не изменяет температуры плавления (XIII), и последующее метилирование его приводит лишь к образованию (XIV). Следовательно, остается придти к выводу, что дегидрохлорирование $AlCl_3$ 1,2-бис-(трихлорсилил)хлорэтана сопровождается частичной изомеризацией α,β-карбонийиона и более устойчивый [3, 5] β, β-карбонийион

$$Cl_3Si\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_2SiCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} \left[Cl_3Si\overset{+}{C}H\,CH_2SiCl_3 \rightarrow Cl_3Si\underset{\displaystyle SiCl_3}{\underset{|}{C}}H\overset{+}{C}H_2 \right] \rightarrow$$

$$\rightarrow Cl_3SiCH = CHSiCl_3 + Cl_3Si\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{\|}{C}}SiCl_3.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изобутилтрихлорсилан $CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2SiCl_3$ (I)

К 665 *г* $SiCl_4$ в 0,5 *л* эфира, помещенных в 3 *л* колбу при размешивании и охлаждении, прилит эфирный раствор i-C_4H_9MgBr, приготовленный в 1,3 *л* эфира из 85 *г* Mg и 530 *г* i-C_4H_9Br. На следующий день содержимое колбы кипятилось 5 час., после чего было отфильтровано от осадка магниевой соли. Эфир от фильтрата отогнан, а остаток перегнан на колонке. Получено 359 *г* вещества (I) с т. кип. 140—142°; выход 54%; т. кип. 140,6° (746); n_D^{20} 1,4349; d_4^{20} 1,1590: найдено *MR* 43,11; вычислено *MR* 43,06.

α-Хлоризобутилтрихлорсилан $CH_3CHCHSiCl_3$ (с CH_3 и Cl при втором и третьем атомах) **(II)**

β-Хлоризобутилтрихлорсилан $CH_3C(Cl)CH_2SiCl_3$ (с CH_3 при втором атоме) **(III)**

γ-Хлоризобутилтрихлорсилан $CH_3CHCH_2SiCl_3$ (с CH_2Cl при втором атоме) **(IV)**

В колбу прибора [14] загружено 356 *г* вещества (I). Хлорирование продолжалось до тех пор, пока температура в колбе не достигла 174°, на что потребовалось 28 час. Трехкратной перегонкой на колонке получены 4 фракции: фракция I, т. кип. 140—143°; 109 *г* исходного (I); фракция II, т. кип. 161—164°; 27 *г*; n_D^{20} 1,4668; d_4^{20} 1,2665; эта фракция является, по-видимому, α-хлоридом (II) с примесью продуктов дегидрохлорирования, так как найдено *MR* 49,50, а вычислено *MR* 47,90. Фракция III, т. кип. 179—181; 34 *г* β-хлорида (III) с т. кип. 179,5° (740 *мм*); n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 1,3110; найдено *MR* 47,74; вычислено *MR* 47,90. Фракция IV, т. кип. 191 -192°; 138 *г* γ-изомера (IV) с т. кип. 192,0° (740); n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 1,3114; найдено *MR* 47,92; вычислено *MR* 47,90; выход монохлорированных продуктов 77%.

Аналогично проводилось хлорирование нижеприведенных соединений.

1,2-Бис-(трихлорсилил)хлорэтан $Cl_3SiCHCH_2SiCl_3$ (с Cl при первом атоме углерода) **(V)**

Хлорирование 343 *г* 1,2-бис-(трихлорсилил)этана продолжалось 26 час. до температуры в колбе 221°. Перегонкой на колонке получено: 123 *г* исходного вещества с т. кип. 200—202° и 230 *г* (V) с т. кип. 224—225°. Выход (V) на невозвращенный 1,2-бис-(трихлорсилил)этан 94%; т. пл. —40 — +5°, т. кип. 225,0° (737); n_D^{20} 1,4915; d_4^{20} 1,5774; найдено *MR* 60,89; вычислено *MR* 61,05.

α,α-Дихлорэтилтрихлорсилан $CH_3Cl_2CSiCl_3$ **(IV)**

α,β-Дихлорэтилтрихлорсилан $ClCH_2ClCHSiCl_3$ **(VII)**

β,β-Дихлорэтилтрихлорсилан $Cl_2CHCH_2SiCl_3$ **(VIII)**

А. 482 *г* α-хлорэтилтрихлорсилана [15] хлорировались 18 час. до температуры в колбе 151°. Перегонкой выделено 225 *г* исходного α-хлорида с т. кип. 136,8°; n_D^{20} 1,4646; 167 *г* (VI) с т. кип. 151,8° и 100,5 *г* (VII) с. т. кип. 181° (760); n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 1,5156; найдено *MR* 43,94; вычислено *MR* 43,48. Выход (VI) и (VII) 88,5%. Соотношение изомеров 1 : 0,6.

Б. 1265 *г* β-хлорэтилтрихлорсилана [15] хлорировались 53 часа до температуры в колбе 174°. Перегонкой получено 269 *г* исходного β-хлорида и 1080 *г* трудно разделимой смеси (VII) и (VIII) с т. кип. 170—180°; выход 92,5%. Чистый продукт (VIII) получался при помощи SO_2Cl_2 [8]; т. кип. 175° (740); n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 1,5201; найдено *MR* 43,43; вычислено *MR* 43,48.

α-Хлорвинилтрихлорсилан $CH_2 = ClCSiCl_3$ **(IX)**

А. 78 *г* (VI) с 1 *г* $AlCl_3$ перегнаны с обычной скоростью при 200—250 *мм* из колбы с дефлегматором (высота 300 *мм*, диаметр 20 *мм*), за-

полненным фарфоровыми кольцами диаметром 3—4 *мм*. Ректификация дестиллата на колонке дала 2 *мл* фракции с т. кип. 100—124°; 32 *мл* фракции с т. кип. 124—127° и 2,5 *мл* фракции с т. кип. 127—140°. Получено 51 *г* (IX) с. т. кип. 124,6° (739); n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,4243; найдено *MR* 38,00; вычислено *MR* 38,17; выход 77,8%. Литературные данные [8]: т. кип. 124°.

Б. 57 *г* (VI) и 0,5 *г* $AlCl_3$ перегнаны при атмосферном давлении. Получено 32,2 *г* (IX); выход 67%. В аналогичных условиях проводились последующие опыты по дегидрохлорированию $AlCl_3$.

β-Хлорвинилтрихлорсилан $ClCH = CHSiCl_3$ (X)

А. 97 *г* (VIII) с 1 *г* $AlCl_3$ перегнаны при 300 *мм*. Получено 64 *г* (X) с т. кип. 133—134°; выход 78,2%.

Б. Перегонка 57 *г* (VIII) с 0,5 *г* $AlCl_3$ при атмосферном давлении дала 25 *г* (X) с т. кип. 133—135°; выход 52,1%; т. кип. 133° (731); n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 1,4364; найдено *MR* 38,37; вычислено *MR* 38,17. Литературные данные [8]: т. кип. 134°.

В. 58 *г* (VII) с 0,5 *г* $AlCl_3$ перегнаны при атмосферном давлении. Получено 23 *г* (X) с т. кип. 133—135°; n_D^{20} 1,4751; выход 47%.

β-Хлорвинилтриметилсилан $ClCH = CHSi(CH_3)_3$ (XI)

В 1 *л* эфира приготовлен CH_3MgJ из 43 *г* Mg и 300 *г* CH_3J, к которому при размешивании добавляется в течение часа 99 *г* (X). Затем содержимое колбы кипятилось 4 часа и на следующий день разложено водой. Эфирный слой с эфирными вытяжками из водного слоя высушен $CaCl_2$. Перегонкой на колонке получено 42 *г* (XI) с т. кип. 116,6° (741); n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,8921; найдено *MR* 39,63; вычислено *MR* 39,28; выход 52%.

Найдено %: C 44,73; 44,6; H 8,33; 8,30; Cl 26,80; 26,70; Si 20,63; 20,45
$C_5H_{11}ClSi$. Вычислено %: C 44,59; H 8,31; Cl 26,33; Si 20,83

α-Хлорвинилтриметилсилан [8] $CH_2 = ClCSi(CH_3)_3$ (XII)

К CH_3MgJ, полученному в 1 *л* эфира из 45 *г* Mg и 320 *г* CH_3J, добавлено за 1 час 100 *г* (IX). После одночасового кипячения и обычной обработки получено на колонке 42 *г* (XII) с т. кип. 104; выход 61%.

1,2-Бис-(трихлорсилил)этилен $Cl_3SiCH = CHSiCl_3$ (XIII)

Из 250 *мл* колбы перегоняется до 210° смесь, состоящая из 167 *г* (V) и 85 *г* хинолина. Повторной перегонкой на колонке выделено 110 *г* (XIII) с т. кип. 190,5° (740); т. пл. +36,1°; выход 74%

Найдено %: C 7,96; 8,26; H 0,95: 0,85; Si 19,13; 18,78
$C_2H_2Cl_6Si_2$. Вычислено %: C 8,15; H 0,68; Si 19,03

Отщепление HCl из (V) диэтиланилином приводит к выходу в 56% (XIII). 1,2-Бис-(трихлорсилил)этилен растворяется в эфире с сильным охлаждением; бром поглощает медленно.

1,2-Бис-(триметилсилил)этилен $(CH_3)_3SiCH = CHSi(CH_3)_3$ (XIV)

А. Из 24,3 *г* Mg и 170 *г* CH_3J в 300 *мл* эфира приготовлен CH_3MgJ, к которому добавлено по каплям (42 *г*) расплавленного (XIII). Эфир отогнан, а остаток в колбе нагревался на кипящей водяной бане более 9 час. Затем отогнанный эфир возвращен в колбу, содержимое разложено водой. После обычной обработки, на колонке получено 22 *г* (XIV) с т. кип.

145,0° (760); т. пл. —18,5°; n_D^{20} 1,4310; d_4^{20} 0,7589; найдено *MR* 58,79; вычислено *MR* 57,96; выход 89,5%

Найдено %: С 56,06; 55,99; Н 11,82; 11,69; Si 32,59; 32,35
$C_8H_{20}Si_2$. Вычислено %: С 55,74; Н 11,69; Si 32,55

Δν *см*⁻¹: 183 (2), 228 (1), 325 (2), 610 (20), 683 (1), 698 (3), 789 (0), 842 (0), 1248 (1), 1258 (1), 1295 (3), 1387 (0), 1412 (1), 1551—1570 (2), 2900 (10), 2982 (2), 2961 (10).

Б. 10 *г* натрия расплавлены в 60 *мл* кипящего изооктана и быстро вращающейся мешалкой раздроблены в пыль. После охлаждения добавлено 250 *мл* эфира и 25 *г* $(CH_3)_3SiCl$, затем ~2 *мл* (XI) и через 10 мин. 0,5 *мл* этилацетата. Через минуту началась реакция с равномерным кипением эфира, которая поддерживалась добавлением 27 *г* (XI) в течение 2 час. Далее содержимое колбы кипятилось 4 часа и на следующий день отфильтровано от соли, которая промыта свежим эфиром. После отгонки эфира остаток разогнан на колонке. Получено 34 *г* (X) с т. кип. 145,5 (750); n_D^{20} 1,4308; d_4^{20} 0,7591; найдено *MR* 58,76; вычислено *MR* 57,96; выход 76%. Спектр КРС полностью идентичен спектру (XIV), полученному по способу А.

1,1-Бис-(триметилсилил)этилен * $[(CH_3)_3Si]_2C = CH_2$ (XV)

К 9 *г* Na, раздробленных в 30 *мл* толуола, добавлено 0,5 *л* эфира, 20 *г* $(CH_3)_3SiCl$, 1 *мл* (XII) и ~ 1,5 *мл* этилацетата. После начала реакции добавляется 23,5 *г* (XII) так, чтобы эфир умеренно кипел. После 2,5-часового кипячения и обычной обработки на колонке получено 14 *г* (XV) с т. кип. 151,6° (757); т. пл. < —70°; n_D^{20} 1,4374; d_4^{20} 0,7823; найдено *MR* 57,76; вычислено *MR* 57,96; выход 46,5%.

Найдено %: С 55,97; 55,99: Н 11,50; 11,58; Si 32,55; 32,57
$C_8H_{20}Si_2$. Вычислено %: С 55,74; Н 11,69; Si 32,55

Δν *см*⁻¹: 229 (4), 419 (2), 472 (5), 586 (2), 646 (7), 694 (4), 1251 (3), 1401 (2), 1418 (2), 1422 (2), 2898 (10), 2969 (10), 3014 (3).

1,1- и 1,2-Бис-(трихлорсилил)этилены $Cl_3SiCH{=}CHSiCl_3$ и $Cl_3SiC(=CH_2)SiCl_3$ (XV)

А. 225 *г* (V) перегнаны с 5 *г* $AlCl_3$ при 10 *мм*. При вторичной перегонке на колонке получено ~4 *г* вещества в пределах 70—170° и 164 *г* вещества (XVI) с т. кип. 190—195°; т. замерзания —8— +9°; n_D^{20} 1,4862; d_4^{20} 1,5152; найдено *MR* 55,90; вычислено *MR* 55,74; выход 82%.

Б. 21 *г* (V) и 0,5 *г* $AlCl_3$ перегнаны при атмосферном давлении. Получено 13 *г* (XV); выход 68,4%.

1,1- и 1,2-Бис-(триметилсилил)этилены $(CH_3)_3SiCH = CHSi(CH_3)_3$ и $(CH_3)_3SiC(=CH_2)Si(CH_3)_3$ (XVII)

В 300 *мл* эфира приготовлен CH_3MgBr из 29 *г* магния, к которому добавлено 59 *г* (XVI). На следующий день содержимое колбы кипятилось 7 час. После разложения водой с HCl перегонка высушенного $CaCl_2$ эфирного слоя на колонке дала 16 *г* вещества (XVII) с т. кип. 145—148°;

* Синтез (XV) проведен Глуховцевым [16].

т. пл. ~ — 70°; n_D^{20} 1,4337; d_4^{20} 0,7702; найдено *MR* 58,24: вычислено *MR* 57,96; выход 46,5%

	Найдено %:	C 55,70; 55,80;	H 11,70; 11,80;	Si 32,27; 32,42
$C_8H_{20}Si_2$.	Вычислено %:	C 55,74;	H 11,69;	Si 32,55

$\Delta\nu\ cm^{-1}$: 225 (4), 321 (5), 418 (0), 472 (6), 548 (0), 608 (7), 646 (6), 695 (6), 830 (2), 845 (2), 1189 (3), 1253 (4), 1295 (1), 1404 (4), 1420 (4), 1570 (ш), 2900 (10), 2967 (10), 3016 (2).

Таким образом, в спектре вещества (XVII) присутствуют частоты соединений (XIV) и (XV). Именно, наиболее интенсивные от (XIV) 321, 608, 845, 1295, 1570 и от (XV) 472, 646, 830, 1404, 3016. В инфракрасном спектре вещества (XVII) наблюдается полоса 3,328 μ (3014 cm^{-1}), характеризующая несимметричные колебания в группе $=CH_2$. Этой частоты совершенно нет в спектре соединения (XIV), но она ярко выражена в соединении (XV).

β-Метилвинилтрихлорсилан $CH_3CH = CHSiCl_3$ (XIII)

Смесь, состоящая из 87 *г* β-хлорпропилтрихлорсилана [17] и 63 *г* хинолина, перегнана с обычной скоростью из колбы. Повторная перегонка на колонке дала 44 *г* (XVIII) с т. кип. 123—126°; n_D^{20} 1,4513; выход 61%. Литературные данные [5]: т. кип. 126°; n_D^{20} 1,4513.

β,β-Диметилвинилтрихлорсилан $(CH_3)_2C = CHSiCl_3$ (XIX)

Из 28 *г* (III) и 19 *г* хинолина получено 18 *г* (XIX) с т. кип. 153° (739); n_D^{20} 1,4630; d^{20} 1,2144; найдено *MR* 42,99; вычислено *MR* 43,04; выход 76,5%. Литературные данные [18] для β-метилаллилтрихлорсилана: т. кип. 140—141° (746); n_D^{20} 1,4505; d_4^{20} 1,1784.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено дегидрохлорирование хинолином

$Cl_3SiCH_2CHClCH_3$, $Cl_3SiCH_2CCl(CH_3)_2$ и $Cl_3SiCHClCH_2SiCl_3$

и хлористым алюминием: α, α-, α, β- и β, β-дихлорэтилтрихлорсиланов,

$Cl_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$ и $Cl_3SiCHClCH_2SiCl_3$.

2. Установлено, что хинолин дает с высокими выходами продукты отщепления HCl лишь из соединений с β-положением атома хлора к кремнию, образуя при этом только α-алкенилсиланы. Хлористый алюминий применим для дегидрохлорирования лишь соединений ряда хлоралкилтрихлорсиланов с α, β- и γ-положениями хлора в алкильной цепи.

3. Обнаружена новая перегруппировка в органической химии кремния. При дегидрохлорировании 1,2-бис-(трихлорсилил)хлорэтана хинолином образуется лишь 1,2-бис-(трихлорсилил)этилен, при дегидрохлорировании $AlCl_3$ — смесь этого последнего соединения с 1,1-бис-(трихлорсилил)этиленом. Дана схема, сопровождающего дегидрохлорирование, изомерного превращения скелета исходного галоидсилана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8. VIII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков и А. М. Итенберг, ЖОХ 7, 2495 (1937).
2. D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc. 67, 1813 (1945).
3. G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, Ind. Eng. Chem. 45, 367 (1953).

4. L. H. Sommer, D. L. Bailey, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2869 (1948).
5. D. L. Bailey, A. N. Pines, Ind. Eng. Chem. **46**, № 11, 2363 (1954).
6. L. H. Sommer, D. L. Bailey, J. R. Gould, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **76**, 801 (1954).
7. L. H. Sommer, R. E. Van Strien, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3056 (1949).
8. L. H. Sommer, D. L. Bailey, G. M. Goldberg, C. F. Buck, T. S. Bye, F. J. Evans, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1613 (1954).
9. C. L. Agre, W. Hilling, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3895 (1952).
10. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин и А. А. Щербакова, ДАН **86**, № 3, 559 (1952).
11. А. Д. Петров и Л. Л. Щуковская, ДАН **86**, № 3, 551 (1952).
12. L. H. Sommer, G. M. Goldberg, E. Dorfman, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1083 (1946).
13. К. А. Кочешков, И. Ф. Луценко и О. А. Реутов, Усп. хим. **18**, 497 (1949); А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и А. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН **1948**, 29
14. В. А. Пономаренко и В. Ф. Миронов. ДАН **94**, № 3, 485 (1954).
15. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов В. А. Пономаренко и Е. А. Чернышев, ДАН **97**, № 4, 687 (1954).
16. В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев и А. Д. Петров, ДАН **104**, № 6, 865 (1955).
17. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 182.
18. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, ДАН **80**, 761 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ и Г. М. СЕГАЛЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 9. КОНДЕНСАЦИЯ 1-ВИНИЛ-Δ^1-ЦИКЛОГЕКСЕНА С МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В настоящее время с несомненностью установлено, что диеновые конденсации однозамещенных диенов с несимметричными диенофилами могут приводить к образованию различных пространственных изомеров, соотношение которых зависит от температуры реакции. При конденсации 1-фенилбутадиена [1] и транс-пиперилена [2] с акриловой кислотой и ее производными впервые было показано, что эти реакции диенового синтеза могут протекать по двум пространственно различным направлениям *а* и *б*, причем с повышением температуры возрастает количество транс-аддукта, образующегося по схеме *б*.

R_1, R_2 — схема: *а* ← … → *б*

Наиболее отчетливо эта зависимость была установлена при изучении конденсации транс-бутадиен-1-карбоновой кислоты с акриловой кислотой [3]. Транс-аддукты получаются и при реакции различных дизамещенных бутадиенов с акриловой кислотой [4], а также при димеризации 1-фенилбутадиена [5] и его конденсации с итаконовым ангидридом [6].

На более сложных полициклических системах образование пространственных изомеров при диеновом синтезе было отмечено в нашей лаборатории при конденсации различных винилцикленов с α, β-непредельными кетонами [7]. Наиболее подробно стереохимия диенового синтеза изучена нами при конденсации малеинового и цитраконового ангидридов с 1-винил-Δ -циклогексеном [8], а также при конденсации цитроканового ангидрида с 1-винил-6,9-диметил-$\Delta^{1,6}$-гексагидронафталином [9]. При этом были установлены интересные стереохимические закономерности в

Таблица

Температура в °С и время конденсации	Выход аддукта в %	После омыления выделено в %	
		кислоты (III)	кислоты (IV)
20°; 45 дней . . .	20	52	Не выделялась
50°; 70 час. . . .	16	52	8
80°; 24 часа . . .	70	34	15
170°; 6 час. . . .	98	26	32

поведении циклических ортодикарбоновых кислот, в частности, в отношении пространственной избирательности гидрирования.

С целью дальнейшего изучения стереохимии гидрирования и пространственной направленности диенового синтеза нами была подробно исследована конденсация 1-винил-Δ^1-циклогексена с метиловым эфиром акриловой кислоты. Изучение этой реакции в различных условиях показало, что при такой диеновой конденсации образуется смесь изомерных эфиров Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (I) и (II), соотношение которых в значительной степени зависит от температуры.

CH₂=CH—COOCH₃ → (I) + (II) —COOCH₃; KOH / CH₂N₂; (III) —COOH т. пл. 142°; (IV) —COOH т. пл. 96°

Омыление смеси эфиров (I) и (II) дает смесь соответствующих кислот, из которой путем кристаллизации удалось выделить индивидуальные изомерные син- и анти-Δ^4-окталин-1-карбоновые кислоты (III) и (IV)*, соотношение которых в зависимости от температуры диеновой конденсации представлено в таблице (стр. 559).

При температуре 50° конденсация 1-винил-Δ^1-циклогексена с метилакрилатом идет чрезвычайно медленно и через 70 час. образуется с выходом ~ 16% жидкая смесь эфиров (I) и (II), из которой после омыления и кристаллизации выделено 52% син-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (III) с т. пл. 142° и лишь 8% анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (IV) с т. пл. 96°. При температуре 170° винилциклогексен весьма быстро конденсируется с метилакрилатом и через 6 час. образуется с выходом 98% смесь эфиров (I) и (II), из которой после омыления и кристаллизации выделено только 26% син-кислоты (III), в то время как изомерной анти-кислоты (IV) выделено уже 32%. Остальное количество кислот остается в виде жидкой смеси изомеров. Разделить изомерные жидкие эфиры (I) и (II) не представляется возможным и они были получены в чистом виде путем этерфикации чистых кристаллических кислот (III) и (IV) при помощи диазометана. Увеличение количества анти-изомера (II) с повышением температуры диеновой конденсации не связано с термической изомеризацией син-изомера (I), так как этот эфир при нагревании до 260° в течение 2 час. не превращается в соответствующий анти-изомер (II) и после омыления дает более половины исходной син-кислоты (III) и ~ 20% кристаллического вещества с т. пл. 184—185°, строение которого осталось невыясненным.

Для доказательства того, что изомерные эфиры (I) и (II), а также отвечающие им кислоты (III) и (IV) являются эпимерами по водороду при C_9, нами были исследованы их изомеризация и гидрирование, давшие возможность после замены карбоксила на аминогруппу выйти к известным α-декалиламинам с установленной пространственной конфигурацией. Оказалось, что метиловый эфир син-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (I) при кипячении с метилатом натрия в метаноле с хорошим

* Номенклатура и пространственное обозначение приняты аналогично пергидрофенантренам [10].

выходом изомеризуется в анти-Δ^4-окталин-1-карбоновую кислоту (IV). В аналогичных условиях метиловый эфир анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (II) совершенно не подвергается изомеризации, так как атомы водорода при $C_1 - C_9$ в этом соединении уже имеют транс-конфигурацию. Таким образом было установлено, что эфир (I) и кислота (III) действительно являются син-изомерами с цис-расположением водородов при $C_1 - C_9$, в то время как эфир (II) и кислота (IV) принадлежат к анти-ряду с транс-расположением водородов при $C_1 - C_9$.

Как сами изомерные син- и анти-кислоты (III) и (IV), так и отвечающие им эфиры (I) и (II) легко гидрируются с Pt-катализатором при обычных условиях, что указывает на нормальное расположение двойных связей в них при $C_4 - C_{10}$, отвечающее нормальной схеме диенового синтеза. Характерной особенностью этого гидрирования является его строгая пространственная избирательность, отмечавшаяся нами ранее [8] и приводящая к образованию только одного из возможных пространственных изомеров. При этом оказалось, что гидрирование син-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (III) дает цис-син-декалин-1-карбоновую кислоту (V) с т. пл. 125°, идентичную описанной ранее [11]. Эта же кислота образуется и при омылении цис-син-эфира (VI), получающегося при гидрировании син-эфира (I). Для дополнительного подтверждения пространственной конфигурации цис-син-кислоты (V) она была превращена при помощи азида натрия по реакции Шмидта в известный цис-син-α-декалиламин (VII), идентифицированный по бензоильному производному [12].

(VI) —$COOCH_3$ ← $H_2(Pt)$ — (I) —$COOCH_3$; (II) —$COOCH_3$ — $H_2(Pt)$ → (IX) —$COOCH_3$

(I) — CH_3ONa → (IV); (VI) ⇄ (V): KOH, CH_2N_2; (IX) ⇄ (VIII): KOH, CH_2N_2

(V) —COOH, т пл 125°, амид т пл 238° ← $H_2(Pt)$ — (III) —COOH, т пл. 142°; (IV) —COOH, т пл 96° — $H_2(Pt)$ → (VIII) —COOH, т пл. 88°, амид т.пл 220°

(V) — HN_3 → (VII) —NH_2, бензамид т.пл. 206°; (VIII) — HN_3 → (X) —NH_2, ацетамид т.пл 185°, бензамид т.пл. 193°

Эти данные полностью подтверждают конфигурацию син-кислоты (III) и доказывают, что при ее гидрировании, так же как и при гидрировании эфира (I), присоединение водорода происходит избирательно с противоположной от карбоксила стороны (менее экранированной). Только в этом случае предельная кислота (V) будет иметь цис-син-конфигурацию с экваториальным положением карбоксильной группы, благодаря чему ее эфир (VI) не способен к изомеризации с метилатом натрия.

Подобные превращения были осуществлены и на примере изомерной анти-Δ^1-окталин-1-карбоновой кислоты (IV); ее гидрирование с Pt-катализатором дает индивидуальную транс-анти-декалин-1-карбоновую кислоту (VIII) с т. пл. 88° (амид с т. пл. 220—221°), образующуюся также и при омылении предельного эфира (IX), полученного в результате гидрирования анти-эфира (II). Транс-анти-конфигурация предельной кислоты

(VIII) с достоверностью следует из того факта, что при действии азида натрия по реакции Шмидта она превращается в известный транс-анти-α-декалиламин (X), идентифицированный по температурам плавления ацетильного и бензоильного производных [12]. Из этого следует, что гидрирование соединений (II) и (IV) происходит также с противоположной от карбоксила стороны и приводит к образованию кислоты (VIII) и эфира (IX), принадлежащих к ряду транс-декалина.

Для транс-анти-декалин-1-карбоновой кислоты (VIII) в литературе [11] дается т. пл. 102°, однако константы всех других производных (амида и α-декалиламина) идентичны с полученными нами. Тот факт, что из амида с т. пл. 220—221° с хорошим выходом получается обратно транс-анти-кислота (VIII) с т. пл. 88° (а не 102°), показывает, что описанный ранее [11] метод получения транс-анти-декалин-1-карбоновой кислоты (VIII) не является стереоспецифичным и кислота с т. пл. 102° содержала примесь цис-син-кислоты (V). Это подтверждается также и тем, что искусственно приготовленные смеси изомерных кислот (V) и (VIII) имеют четкую температуру плавления в интервале от 90 до 120° (в зависимости от соотношения этих кислот) и практически неразделимы кристаллизацией.

Изомерные кислоты (III) и (IV) очень резко отличаются между собой при реакции их с хлористым водородом в ледяной уксусной кислоте.

(III) —COOH → (HCl, CH_3COOH) → (XI), т. пл. 81°

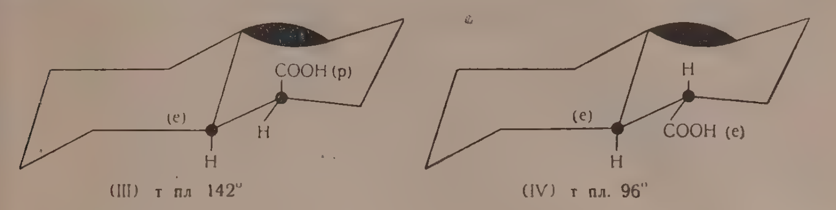
(IV) —COOH → (HCl, CH_3COOH) → (XII), Cl, —COOH, т. пл. 155°

(XIII) —COOH

Син-Δ^4-окталин-1-карбоновая кислота (III) в этих условиях с количественным выходом превращается в кристаллический цис-лактон (XI), в то время как анти-Δ^4-окталин-1-карбоновая кислота (IV) дает хлоркислоту (XII). Строение последней как продукта присоединения хлористого водорода по двойной связи (с хлором при C_{10}) следует из того, что атом хлора в ней является очень подвижным и легко отщепляется при обработке щелочью. Образующаяся при этом жидкая смесь кислот при гидрировании с Pt-катализатором при комнатной температуре поглощает только около половины моля водорода и из жидкого продукта гидрирования выделена в небольшом количестве транс-анти-кислота (VIII). Следовательно, отщепление хлористого водорода от хлоркислоты (XII), повидимому, происходит в двух возможных направлениях, благодаря чему, наряду с исходной анти-кислотой (IV), образуется около половины не способной к гидрированию в обычных условиях изомерной кислоты (XIII), имеющей двойную связь между циклами. Выделить кислоту (XIII) в чистом виде не удалось и ее химические свойства не были изучены.

Различное поведение син- и анти-кислот (III) и (IV) при лактонизации, а также описанные выше факты избирательного гидрирования этих кислот в кислоты цис- и транс-декалинового ряда (V) и (VIII), могут

олучить наглядное объяснение при рассмотрении молекулярных моделей *.



(III) т пл 142° (IV) т пл. 96°

Из этих моделей с очевидностью следует, что син-кислота (III) долж-а быть очень склонна к лактонизации и при гидрировании, в результате рисоединения водорода с менее экранированной стороны, должна давать олько цис-син-декалин-1-карбоновую кислоту (V). В противополож-ость син-кислоте анти-кислота (IV) при гидрировании образует транс-нти-декалин-1-карбоновую кислоту (VIII) и не способна к лактониза-ции, вместо чего может идти легкое присоединение хлористого водорода о открытой двойной связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация 1-винил-Δ^1-циклогексена с метиловым эфиром акриловой кислоты

а) Раствор 70 *г* 1-винил-Δ^1-циклогексена (избыток 40%) и 40 *г* етилакрилата в 70 *мл* сухого бензола кипятили в присутствии неболь-ого количества пирогаллола в течение 24 час. Бензол отгоняли, а оста-ок перегоняли в вакууме. Получено 61,5 *г* жидкого аддукта с т. кип. 25—127° (10 *мм*); n_D^{19} 1,4960; выход 70%, считая на метилакрилат.

Найдено %: C 74,50; 74,48; H 9,31; 9,41
$C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 74,14; H 9,34

Для омыления полученный аддукт кипятили до растворения с 185 *мл* 0%-ного раствора едкого кали, фильтровали и подкисляли соляной кис-отой. Выделившееся масло частично кристаллизуется при стоянии в те-ение суток. Кристаллы отжимали на фильтре от масла и промывали не-колько раз петролейным эфиром. Получено 25,4 *г* продукта с т. пл. 37—139°, кристаллизация которого из смеси эфира с петролейным эфи-ом (2 : 1) дает 19,7 г (34,5%) чистой син-Δ^4-окталин-1-карбоновой ислоты (III) с т. пл. 141—142°.

Найдено %: C 73,0; 72,94; H 8,80; 8,95
$C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 73,29; H 8,95

Амид син-кислоты (III), полученный обычным путем через хлоран-идрид, после кристаллизации из этанола имеет т. пл. 218—219°

Найдено %: C 73,72; 73,68; H 9,53; 9,56; N 7,57; 7,65
$C_{11}H_{17}NO$. Вычислено %: C 73,74; H 9,49; N 7,82

Петролейно-эфирный раствор, полученный после выделения син-кис-оты (III), упаривали до малого объема, оставляли при 0° в течение двух ток и выделившиеся кристаллы отфильтровывали. Выделено 5,5 *г* изо-рной анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (IV) с т. пл. 95—97°. По-е перегонки жидкого остатка в вакууме получено 21 *г* жидкой смеси

* Индекс (e) обозначает экваториальное расположение заместителя, индекс — полюсное расположение.

кислот с т. кип. 134—136° (1,5 *мм*), из которого путем растворения в 6 *мл* петролейного эфира и вымораживания выделено еще 3,5 *г* анти-кислоты (IV) с. т. пл. 91—93°. Кристаллизацией из петролейного эфира получено 8,7 *г* (15,3%) анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (IV) с постоянной т. пл. 96—97°

Найдено %: С 73,42; 73,48; Н 9,07; 8,85
$C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 73,29; Н 8,95

Амид анти-кислоты (IV), полученный обычным путем, имеет т. пл. 202—203° (из этанола)

Найдено %: С 73,58; 73,49; Н 9,41; 9,53
$C_{11}H_{17}NO$. Вычислено %: С 73,74; Н 9,49

Остаток после выделения кристаллических изомеров перегнан в вакууме и получено 17,6 *г* густой жидкости с т. кип. 135—137° (2 *мм*), которая постепенно частично кристаллизуется при стоянии и дальше подробно не исследовалась.

б) Раствор 10 *г* 1-винилциклогексена, 5,7 *г* метилакрилата и 0,1 *г* пирогаллола в 10 *мл* бензола оставляли при комнатной температуре на 45 дней. После отгонки бензола и перегонки остатка в вакууме получено 2,5 *г* жидкого аддукта с т. кип. 124—125° (11 *мм*); n_D^{20} 1,4956. Продукт омыляли кипячением с 12 *мл* 20%-ного раствора едкого кали (3 часа) и подкисляли соляной кислотой. Полученные жидкие кислоты частично кристаллизуются при стоянии. Промывание на фильтре большим количеством петролейного эфира дало 1,2 г (51,7%) син-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (III) с т. пл. 139—141°, идентичной с полученной выше. Жидкий остаток, ввиду малого количества, не исследовался.

в) 31,8 *г* винилциклогексена, 18,1 *г* метилакрилата и 0,1 *г* пирогаллола в растворе 35 *мл* бензола нагревали при 50° в течение 70 час. После перегонки в вакууме получено 6,6 *г* аддукта с т. кип. 126—128° (12 *мм*), n_D^{20} 1,4940, омылением которого с последующей обработкой, как указано выше, и кристаллизацией из смеси эфира с петролейным эфиром (2 : 1) выделено 3,2 *г* чистой син-кислоты (III) с т. пл. 141—142°. Из маточного раствора путем упаривания, растворения в небольшом количестве петролейного эфира и вымораживания выделено 0,7 *г* кристаллической смеси с т. пл. 90—92°, кристаллизация которой из петролейного эфира дала 0,5 *г* анти-^{4}-окталин-1-карбоновой кислоты (IV) с т. пл. 96—97°, идентичной с описанной выше.

г) Раствор 10 *г* винилциклогексена и 5,7 *г* метилакрилата в 10 *мл* бензола нагревали в присутствии пирагаллола в металлической ампуле при 170° в течение 6 час. Перегонкой в вакууме выделено 12,9 *г* (98% от теорет.) жидкого аддукта с т. кип. 118—120° (9 *мм*), n_D^{17} 1,4970, из которого после омыления и обработки по предыдущему выделено 3,1 *г* (26%) син-кислоты (III) с т. пл. 140—141°. Из маточных растворов путем двукратного вымораживания выделено 4,0 *г* кристаллов с т. пл. 90—92°, кристаллизация которых из петролейного эфира дала 3,7 *г* (32%) чистой анти-кислоты (IV с т. пл. 95—96°.

Метиловый эфир син-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (I)

Раствор 5 *г* син-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (III) с т. пл. 141—142° обрабатывали эфирным раствором диазометана. После перегонки в вакууме получено 5,0 *г* син-эфира (I) с т. кип. 124—125° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 1,0450; найдено *MR* 54,22; вычислено *MR* 54,65

Найдено %: С 73,92; 74,07 Н 9,47; 9,29
$C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 74.14; Н 9,34

При омылении син-эфира (I) путем кипячения с 20%-ным раствором едкого кали с хорошим выходом получается исходная син-кислота (III) с. т. пл. 140—141°.

Метиловый эфир анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (II)

Аналогично предыдущему 6 *г* анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (IV) с т. пл. 96—97° обработаны эфирным раствором диазометана и после перегонки получено 6,1 *г* анти-эфира (II) с т. кип. 120° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4945; d_4^{20} 1,0380; найдено *MR* 54,48; вычислено *MR* 54,67

Найдено %: C 74,02; 74,25; H 9,23; 9,31
$C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 74,14; H 9,34

Омыление анти-эфира (II) с количественным выходом дает исходную анти-кислоту (IV) с т. пл. 95—96°.

Изомеризация метилового эфира син-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (I)

К раствору 18 *г* натрия в 400 *мл* абсолютного метанола прибавляли 6,0 *г* метилового эфира син-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (I), и смесь кипятили в течение 18 час. Метанол отгоняли в вакууме, к остатку прибавляли 130 *мл* воды, кипятили 3 часа, фильтровали и раствор осторожно подкисляли соляной кислотой до кислой реакции на конго. Получено 5,4 *г* кислоты с т. пл. 90—92°, из которой путем кристаллизации из петролейного эфира выделено 4,7 *г* (84,5%) чистой анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (IV) с т. пл. 96—97°, не дающей депрессии температуры плавления с образцом, полученным непосредственно при омылении продуктов диенового синтеза.

Цис-син-декалин-1-карбоновая кислота (V)

4,4 *г* син-кислоты (III) в растворе 40 *мл* метанола гидрировали над окисью платины. Поглощается 1 *моль* водорода (620 *мл*, 20°). После отделения катализатора, отгонки метанола и промывки кристаллического остатка петролейным эфиром получено 4,2 *г* известной цис-син-кислоты (V) с т. пл. 123—125°. Литературные данные: т. пл. 125°. Полученный обычным путем амид этой кислоты плавился после кристаллизации из этанола при 238—239°. Литературные данные: т. пл. 238°.

Метиловый эфир цис-син-декалин-1-карбоновой кислоты (VI)

Раствор 5 *г* метилового эфира син-кислоты (I) в 25 *мл* метанола гидрировали над Pt-катализатором. Поглощается 1 *моль* водорода (690 *мл*, 20°). После перегонки получено 4,7 *г* метилового эфира цис-син-кислоты (VI) с т. кип. 123—124° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4825, d_4^{20} 1,0180; найдено *MR* 54,95; вычисленно *MR* 54,87

Найдено %: C 73,24; 73,12; H 10,08; 9,96
$C_{12}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 73,42; H 10,21

Этот же цис-син-эфир (VI) получается с количественным выходом при обработке диазометаном цис-син-кислоты (V) с т. пл. 125°. Омыление цис-син-эфира (VI) путем кипячения с 20%-ным раствором едкого кали с выходом ~ 90% дает чистую исходную цис-син-кислоту (V) с т. пл. 124—125°.

Цис-син-1-декалил-1-амин (VII)

К раствору 1,6 *г* цис-син-кислоты (V) с. т. пл. 124—125° в 44 *мл* хлороформа прибавляли 17,5 *мл* концентрированной серной кислоты, смесь нагревали до 40° и при интенсивном перемешивании прибавляли постепенно 1 *г* азида натрия. После перемешивания при 50° в течение 1,5 часа

смесь охлаждали, выливали в 50 *мл* воды, водный слой отделяли, экстрагировали эфиром и насыщали едким натром. Выделившийся амин экстрагировали эфиром, сушили сульфатом натрия и эфир отгоняли. Полученный цис-син-декалил-1-амин (VII) бензоилировали обычным путем прибавлением 2 *мл* хлористого бензоила и 30 *мл* 5%-ного раствора едкого натра. Получено 1,7 *г* продукта с т. пл. 190—195°, из которого путем одной кристаллизации из этанола выделено 1,2 *г* чистого цис-син-декалил-1-бензамида с т. пл. 206—207°, что отвечает литературным данным [12].

Транс-анти-декалил-1-карбоновая кислота (VIII)

4,8 *г* анти-кислоты (IV) с т. пл. 97° гидрировали в растворе 30 *мл* метанола с окисью платины. Поглощался 1 *моль* водорода. Получающийся после удаления катализатора и растворителя кристаллический продукт гидрирования (4,8 *г*) имеет т. пл. 75—78°. Кристаллизацией из низкокипящего петролейного эфира выделено 3,3 *г* чистой транс-анти-декалил-1-карбоновой кислоты (VIII) с постоянной т. пл. 87—88°. Многократная кристаллизация из петролейного эфира или водного метанола не изменяет температуры плавления.

Найдено %: С 72,23; 72,36; Н 9,99; 9,98
$C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 72,49; Н 9,95

Амид кислоты (VIII)

Для получения амида к раствору 2,4 *г* транс-анти-кислоты (VIII) с. т. пл. 87—88° в 25 *мл* абсолютного бензола прибавляли 2 *мл* оксалилхлорида и нагревали при 30° в течение 45 мин. После отгонки в вакууме бензола и избытка оксалилхлорида остаток хлорангидрида в эфирном растворе прибавляли при размешивании 10 *мл* водного аммиака при 0°. Получено 2,3 *г* амида транс-анти-кислоты (VIII) с т. пл. 214—216°, который после кристаллизации из смеси этанола и хлороформа (2 : 1) имеет постоянную т. пл. 220—221°, что отвечает литературным данным [11]. По литературным данным т. пл. 222°.

С целью обратного выделения анти-транс-кислоты (VIII) к охлажденной до 0° смеси 0,5 *г* амида с т. пл. 220—221° и 8 *мл* концентрированной серной кислоты прибавляли постепенно при размешивании раствор 1,7 *г* нитрита натрия в 8 *мл* воды, после чего нагревали 15 мин. при 60° и выливали в 30 *мл* ледяной воды. Выделявшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, растворяли в 10 *мл* 5%-ного раствора едкого натра, фильтровали и подкисляли. Получено 0,45 *г* кристаллической кислоты (VIII), которая после промывания водой и высушивания плавилась при 86—87,5° и не дала депрессии с описанным выше образцом.

Метиловый эфир транс-анти-декалин-1-карбоновой кислоты (IX)

2,9 *г* анти-эфира (II) в растворе 20 *мл* метанола гидрировали над Pt-катализатором. Поглощается 1 *моль* водорода (380 *мл* при 20°). После перегонки получено 2,7 *г* транс-анти-эфира (IX) с т. кип. 118—119° (9 *мм*): n_D^{20} 1,4778, d_4^{20} 1,0160; найдено *MR* 54,62; вычислено *MR* 54,87

Найдено %: С 73,19; 73,27; Н 10,24; 10,19
$C_{12}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 73,42; Н 10,21

Омыление полученного транс-анти-эфира (IX) 20%-ным раствором едкого натра с выходом в 80% дает сразу чистую исходную транс-анти-кислоту (VIII) с т. пл. 86—88°.

Транс-анти-декалил-1-амин (X)

Аналогично предыдущему из 2,4 *г* транс-анти-кислоты (VIII) с т. пл. 86—88° получено 1,5 *г* транс-анти-декалил-1-амина (X). Из 0,7 *г* этого

амина путем бензоилирования (обычным методом) и кристаллизации получено 0,75 *г* транс-анти-декалил-1-бензамида с т. пл. 192—193°. По литературным данным [11]: т. пл. 195°. Для ацетилирования раствор 0,7 *г* амина (X) в 7 *мл* абсолютного бензола и 7 *мл* уксусного ангидрида кипятили 1,5 часа, упаривали в вакууме досуха и кристаллический остаток промывали на фильтре петролейным эфиром. Получено 0,55 *г* транс-анти-декалил-1-ацетамида, который после кристаллизации из петролейного эфира (т. кип. 50—70°) имеет т. пл. 185—186°. По литературным данным [11]: т. пл. 182°.

Цис-лактон (XI)

Раствор 2 *г* син-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (III) в 20 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, нагревали 1 час при 60°, и уксусную кислоту отгоняли в вакууме. Кристаллический остаток после промывки на фильтре петролейным эфиром дает 1,2 *г* цис-лактона (XI) с т. пл. 78—79°. Из маточного раствора удается выделить еще 0,35 *г* цис-лактона с т. пл. 76—78°. После кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 3) чистый цис-лактон (XI) имеет т. пл. 80—81°

Найдено %: C 73,52; 73,40; H 8,87; 9,04
$C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 73,29; H 8,95

Хлоркислота (XII)

Раствор 3 *г* анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (IV) в 30 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, нагревали 1 час при 60°. Уксусную кислоту отгоняли в вакууме, и кристаллический остаток промывали на фильтре петролейным эфиром. Получено 2,2 *г* хлоркислоты (XII) с т. пл. 147—149°, которая после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 1) имеет постоянную т. пл. 154—155°

Найдено %: C 61,33; 61,16; H 7,88; 7,82; Cl 17,0
$C_{11}H_{17}O_2Cl$. Вычислено %: C 61,32; H 7,87; Cl 16,35

Раствор 4 *г* хлоркислоты (XII) в 40 *мл* 5%-ного раствора едкого натра кипятили 5 мин., подкисляли и выделившееся масло экстрагировали эфиром. После перегонки в вакууме получено 3,2 *г* жидкой смеси кислот с т. кип. 132—134° (2 *мм*), n_D^{20} 1,5115. При гидрировании этой смеси в метаноле с Pt-катализатором поглощается только 0,5 моля водорода, после чего гидрирование полностью прекращается. После отгонки метанола в вакууме жидкий остаток (n_D^{20} 1,5050) растворен в минимальном количестве петролейного эфира, а из раствора при стоянии выделено 0,2 *г* транс-анти-декалин-1-карбоновой кислоты (VIII) с т. пл. 83—85°, не дающий депрессии с полученным выше образцом.

ВЫВОДЫ

1. Изучена конденсация 1-винил-Δ^1-циклогексена с метилакрилатом, приводящая после омыления к смеси син- и анти-Δ^4-окталин-1-карбоновых кислот (III) и (IV). Показано, что с повышением температуры конденсации возрастает количество анти-изомера (IV) с одновременным уменьшением количества син-изомера (III).

2. Путем превращения в известные α-декалиламины установлена пространственная конфигурация син- и анти-Δ^4-окталин-1-карбоновых кислот (III) и (IV) как эпимеров по водороду при C_9.

3. Доказана пространственная направленность гидрирования изомерных кислот (III) и (IV), а также отвечающих им эфиров (I) и (II), про-

исходящая с противоположной от карбоксилов стороны и приводящая к кислотам цис- и транс-декалинового ряда (V) и (VIII) или их эфирам (VI) и (IX).

4. Установлено различное поведение изомерных син- и анти-кислот (III) и (IV) в условиях лактонизации. Рассмотрение молекулярных моделей позволило объяснить описанные стереохимические особенности полученных эпимеров.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Meek, F. Lorenzi, S. Cristol, J. Am. Chem. Soc. 71, 1830 (1949); K. Alder, H. Vagt, W. Vogt, Ann. 565, 135 (1949); J. Meek, B. Poon, K. Merrow, S. Cristol, J. Am. Chem. Soc. 74, 2669 (1952).
2. K. Alder, W. Vogt, Ann. 564, 120 (1949).
3. K. Alder, M. Schumacher, O. Wolf, Ann. 564, 79 (1949).
4. K. Alder, K. Decker, R. Lienan, Ann. 570, 214, 216 (1950); K. Alder, M. Schumacher, O. Wolf, Ann. 570, 230 (1950).
5. K. Alder, J. Haydn, W. Vogt, Ber. 86, 1302 (1953).
6. K. Alder, J. Haydn, B. Krüger, Ber. 86, 1732 (1953).
7. И. Н. Назаров и сотр. Изв. АН СССР, ОХН 1953, 901, 920, 929, 1076.
8. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 78; ДАН, 102, № 4, 751 (1955).
9. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. П. Кугатова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 487.
10. W. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 75, 1498 (1953).
11. W. Dauben, R. Tweit, Ch. Mannerskantz, J. Am. Chem. Soc. 76, 4420 (1954).
12. W. Hückel, Ann. 533, 1 (1938).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

И. Н. НАЗАРОВ и С. И. ЗАВЬЯЛОВ

СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ 37. СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ АНАЛОГОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ КОЛЬЦА *B*

В последние годы в литературе появились данные о гормональной активности некоторых производных β-фенилнафталина типа (I) [1], (II) [2] и (III) [3], которые можно рассматривать как структурные аналоги стероидных гормонов с «вырезанными» кольцами *C*

O HO (I)   OH C_2H_5 HO (II)   O O (III)

В этой связи представлялось также интересным исследовать, как влияет на гормональную активность отсутствие кольца *B* в молекулах эстрона, андростерона и родственных им веществ.

С этой целью мы решили синтезировать соединения типа (V) и (VII), которые можно рассматривать как аналоги 19-нор-*D*-гомоэстрона (IV) и 18,19 биснор-*D*-гомо Δ^4-андростен-3,17-диона (VI) с «вырезанными» кольцами *B*.

O HO (IV)   O HO (V)   O O (VI)   O O (VII)

Взаимодействием иодметилата β-диметиламина-*p*-метоксипропиофенона (VIII) или анизилвинилкетона (IX) с натриевым производным 2-метил-3-карбэтокси-Δ^1-циклогексен-6-она (эфир Хагеманна) (X) в растворе метанола получен соответствующий продукт присоединения (XI), который без выделения в чистом виде был подвергнут последовательной обработке кипящим водно-метанольным раствором едкого кали и разбавленной соляной кислотой. При этом в результате внутримолекулярной конденсации (кротонового типа), омыления, декарбоксилирования и частичного дегидрирования образовалась смесь 6-(*p*-метоксифенил)-1-кето-$\Delta^{5,9}$-гексагидронафталина (XII) и 6-(*p*-метаксифенил)-тетралона-1 (XVI), представляющих собой стероидные аналоги с «вырезанными» кольцами *B*.

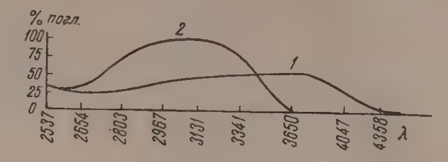
Для доказательства строения этих кетонов были изучены их некоторые физико-химические свойства, а также проведена идентификация с соответствующими производными β-фенилнафталина, синтезированными независимым путем. При кратковременном нагревании с серой при 200—210° метоксикетон (XII) легко дегидрировался в метоксифенилтетралон (XVI), который при более высокой температуре (250—260°) в присутствии Pd на угле подвергался дальнейшей ароматизации в соответствующее производное α-нафтола (XVII). При гидрировании с Pd-катализатором в метанольном растворе метоксикетон (XII) поглощает 2 моля водорода и дает производное декалона (XIII). В тех же условиях тетралон (XVI) восстанавливается в тетралол (XV), при окислении которого хромовым ангидридом в уксусной кислоте получен исходный тетралон (XVI).

Деметилирование тетралона (XVI) посредством хлористого алюминия в кипящем ксилоле привело с высоким выходом к образованию фенола (XIV), который при действии диазометана в эфирнометанольном растворе вновь дал исходный тетралон (XVI). При деметилировании диенона

(XII) в вышеуказанных условиях наблюдалась частичная ароматизация и кроме небольшого количества фенола (XIV) нам не удалось выделить каких-либо других индивидуальных продуктов.

1-Метокси-6-(*p*-метоксифенил)нафталин (XVIII), полученный действием диазометана на производное α-нафтола (XVII), синтезирован нами независимым путем, исходя из 5-метокситетралона-2 (XXI). Последний при реакции с магнийброманизилом (XXII) с последующей дегидратацией спирта (XX) образовал 1-метокси-6-(*p*-метоксифенил)-7,8-дигидронафталин (XIX), который при помощи серы при 220—225° был дегидрирован в упомянутый диэфир (XVIII).

Расположение двойных связей в молекуле диенона (XII) вполне согласуется с данными его ультрафиолетового спектра* (кривая *1*), имею-



щего два максимума при 372 $m\mu$ (ε 1,50 · 10^4 и 317 $m\mu$ (ε 1,11 · 10^4. Рассчитанный [4] максимум поглощения (374 $m\mu$) диенона (XII) хорошо совпадает с опытными данными. Гипсохромное смещение максимума при переходе к тетралону (XVI) (кривая 2; λ_{max} 311 $m\mu$; ε 3,33 · 10^4) свидетельствует о меньшей степени конъюгации в молекуле этого кетона.

Восстановление трициклических производных анизола (XII), (XIII), (XIX) при помощи лития в жидком аммиаке [5] открывает путь к получению ряда гидроароматических стероидных аналогов типа (VII).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Иодметилат β-диметиламино-*p*-метоксипропиофенона (VIII). К 25 *г* едкого кали в 150 *мл* воды и 700 *мл* эфира при охлаждении льдом и перемешивании порциями прибавили 68 г хлоргидрата β-диметиламино-*p*-метоксипропиофенона (т. пл. 180—181°) [6]. После растворения осадка эфирный слой отделили и к нему прилили 44 *г* иодистого метила. При стоянии в течение 12 час. при комнатной температуре выпало 74 *г* (76%) иодметилата β-диметиламино-*p*-метоксипропиофенона (VIII), плавящегося при 178—181° с разложением.

Найдено %: J 36,18; 36,02
$C_{13}H_{20}O_2NJ$. Вычислено %: J 36,4

Анизилвинилкетон (IX). 6 *г* иодметилата β-диметиламино-*p*-метоксипропиофенона (VIII) нагревали при 235—240° (температура бани) в вакууме 1 *мм*. Получено 2,1 *г* (78%) анизилвинилкетона (IX) с т. кип. 128—131° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5820 [6].

Взаимодействие иодметила β-диметиламино-*p*-метоксипропиофенона с натриевым производным 2-метил-3-карбэтокси-Δ^1-циклогексен-6-она. К метанольному раствору натриевого производного, приготовленному из 38 *г* 2-метил-3-карбэтокси-Δ^1-циклогексан-6-она (X) с т. кип. 113—118° (1 *мм*) n_D^{20} 1,4880[7], 4,5 *г* натрия и 100 *мл* метанола, постепенно при охлаждении льдом и перемешивании прибавляли 74 *г* иодметилата β-диметиламино-*p*-метоксипропиофенона (VIII). После четырехчасового перемешивания при комнатной температуре метанол отогнали в вакууме, остаток обработали 100 *мл* воды и экстрагировали хлороформом. Получено 57 *г* сырого продукта конденсации (XI) с n_D^{20} 1,5630.

Конденсация 2-метил-3-карбэтокси-Δ^1-циклогексен-6-она с анизилвинилкетоном. К раствору метилата натрия, приготовленному из 0,05 *г* натрия и 3 *мл* метанола, при охлаждении льдом и перемешивании прибавили 2,7 *г* 2-метил-3-карбэтокси-Δ^1-циклогексен-6-она (X) и затем внесли раствор 2,1 *г* анизилвинилкетона (XI) в 3 *мл* эфира. После получасового стояния при комнатной температуре раствор обработали 10 *мл* разбавленной (1 : 5) соляной кислоты и экстрагировали эфиром. Получено 4,2 *г* сырого продукта конденсации (XI) с n_D^{20} 1,5632.

---

* Ультрафиолетовые спектры сняты в метанольном растворе на спектрофотометре с приставкой Дианова — Клокова.

Получение 6-(*p*-метоксифенил)-1-кето-$\Delta^{5,9}$-гексагидронафталина и 6-(*p*-метоксифенил)тетралона-1. Смесь 57 *г* вышеописанного сырого продукта конденсации (XI), 20 *г* едкого кали в 100 *мл* воды и 300 *мл* метанола кипятили с обратным холодильником в течение 3 час. Затем прибавили концентрированную соляную кислоту до кислой реакции на конго и раствор кипятили еще в течение 10 мин. После упаривания раствора до $^1/_3$ первоначального объема в вакууме остаток экстрагировали хлороформом. Получено 34 *г* масла с т. кип. 230—240° (1 *мм*), из которого при добавлении эфира выпало 4,7 *г* 6-(*p*-метоксифенил) 1-кето-$\Delta^{5,9}$-гексагидронафталина (XII) с т. пл. 106—107° (из смеси бензола и гептана), λ_{max} (в метаноле) : 372 *mμ* (ε $1,50 \cdot 10^4$) и 317 *mμ* (ε $1,11 \cdot 10^4$).

Найдено %: C 80,20; 80,35; H 7,00; 7,16
$C_{17}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 80,3; H 7,1

2,4-Динитрофенилгидразон, промытый метанолом, плавится при 224—226° с разложением; λ_{max} (в метаноле): 410 *mμ* и 254 *mμ*.

Найдено %: N 12,95; 13,08
$C_{23}H_{22}O_5N_4$. Вычислено %: N 12,90

К жидкому маточному раствору, оставшемуся после выделения диенона (XII), прибавили раствор 6 *г* едкого кали в 50 *мл* воды и 280 *мл* метанола, после чего смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 час. После вышеописанной обработки получили 20 *г* масла с т. кип. 225—240° (1 *мм*), из которого при добавлении эфира выпало 4,5 *г* 6-(*p*-метоксифенил)тетралона-1 (XVI) с т. пл. 126—127° (из водного метанола); λ_{max} (метанол) 311 *mμ* (ε $3,33 \cdot 10^4$).

Найдено %: C 80,67; 80,62; H 6,33; 6,54
$C_{17}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 80,9 H 6,3

2,4-Динитрофенилгидразон, промытый метанолом, плавится при 228—231° с разложением.

Найдено %: N 13,18; 13,29
$C_{23}H_{20}O_5N_4$. Вычислено %: N 12,9

Из маточного раствора, оставшегося после отделения тетралона (XVI), выпало еще 6 *г* кристаллической смеси, из которой хроматографированием на окиси алюминия в эфире выделено 2 *г* диенона (XII). Таким образом, общий выход 6-(*p*-метоксифенил)-1-кето-$\Delta^{5,9}$-гексагидронафталина (XII) составил 6,7 *г*, или 12% от теорет., считая на иодметилат β-диметиламино-*p*-метоксипропиофена (VIII).

Превращение 6-(*p*-метоксифенил)-1-кето-$\Delta^{5,9}$-гексагидронафталина в 6-(*p*-метоксифенил)тетралон-1. 0,5 *г* 6-(*p*-метоксифенил)-1-кето-$\Delta^{5,9}$-гексагидронафталина (XII) и 0,15 *г* серы нагревали при 200—210° в течение $^1/_2$ часа. После хроматографирования на окиси алюминия в эфире выделено 0,25 *г* (50%) 6-(*p*-метоксифенил)тетралона (XVI) с т. пл. 126—127°.

Дегидрирование 6-(*p*-метоксифенил)тетралона-1. 0,9 *г* 6-(*p*-метоксифенил) тетралона-1 (XVI) и 0,9 *г* 10%-ного палладия на угле нагревали при 250—260° в течение 20 мин. Охлажденную реакционную смесь экстрагировали горячим 5%-ным раствором едкого натра. После фильтрования и подкисления разбавленной соляной кислотой получили 0,24 *г* (27%) 1-окси-6-(*p*-метоксифенил)нафталина (XVII) с т. пл. 156—157° (из водного метанола)

Найдено %: C 81,45; 81,52; H 5,72; 5,83
$C_{17}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 81,6; H 5,6

Гидрирование 6-(*p*-метоксифенил)-1-кето-$\Delta^{5,9}$-гексагидронафталина. 2,5 *г* 6-(*p*-метоксифенил)-1-кето-$\Delta^{5,9}$-гексагидронафталина (XII) при гидрировании с палладием на карбонате кальция в метаноле поглотили

238 *мл* (2 *мол*) водорода (20°, 753 *мм*). Получено 1,5 *г* (60%) 1-кето-6-(*p*-метоксифенил)декалина (XIII) с т. кип. 210—215° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5802

Найдено %: C 79,12; 79,28; H 8,25; 8,41
$C_{17}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 79,0 H 8,4

2,4-Динитрофенилгидразон, промытый метанолом, плавится с разложением при 198—200°; λ_{max}(в метаноле) 379 *mμ* (ε 1,06 · 10^4)

Найдено %: N 12,95; 13,12
$C_{23}H_{26}O_5N_4$. Вычислено %: N 12,8

Восстановление 6-(*p*-метоксифенил)тетралона-1. 0,5 *г* 6-(*p*-метоксифенил)тетралона-1 (XIV) гидрировали с палладием на карбонате кальция в метаноле при 20° и атмосферном давлении. Получено 0,2 *г* (40%) 6-(*p*-метоксифенил)тетралола-1 (XV) с т. пл. 95—97° (из смеси бензола и гептана)

Найдено %: C 80,58; 80,44; H 7,09; 7,07
$C_{17}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 80,3; H 7,1

Окисление 6-(*p*-метоксифенил)тетралола-1. 0,4 г (6-(*p*-метоксифенил)-тетралола-1 (XV) и 0,4 *г* хромового ангидрида в 20 *мл* ледяной уксусной кислоты оставили стоять при комнатной температуре в течение суток. После прибавления 2 *мл* метанола и отгонки растворителей в вакууме остаток обработали 10 *мл* воды и экстрагировали хлороформом. При хроматографировании продуктов реакции на окиси алюминия в эфире выделено 0,14 *г* (35%) 6-(*p*-метоксифенил)тетралона-1 (XVI) с т. пл. 125—126°.

Деметилирование 6-(*p*-метоксифенил)тетралона-1. 1 *г* 6-(*p*-метоксифенил)тетралона-1 (XVI) и 2 *г* хлористого алюминия в 10 *мл* сухого ксилола кипятили при перемешивании в течение 5 мин. Охлажденную смесь обработали льдом и разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Выпавший фенол растворили в горячем 5%-ном растворе едкого натра и после фильтрования вновь высадили соляной кислотой. Получено 0,4 *г* (43%) 6-(*p*-оксифенил)тетралона-1 (XIV) с т. пл. 214—215° (из водного металона)

Найдено %: C 80,67; 80,88; H 6,16; 6,12
$C_{16}O_2H_{14}$. Вычислено %: C 80,67; H 5.9

Метилирование 6-(*p*-оксифенил)тетралона-1. 0,2 *г* 6-(*p*-оксифенил)-тетралона-1 (XIV) растворили в 10 *мл* метанола, прибавили избыток эфирного раствора диазометана и смесь оставили стоять при комнатной температуре в течение 8 час. После удаления растворителей в вакууме получено 0,15 *г* (71%) 6-(*p*-метоксифенил)тетралона-1 (XVI) с т. пл. 126—127°.

Деметилирование 6-(*p*-метоксифенил)-1-кето-$\Delta^{5,9}$-гексагидронафталина. 1 *г* 6-(*p*-метоксифенил)-1-кето-Δ -гексагидронафталина (XII) и 2 *г* хлористого алюминия в 10 *мл* сухого ксилола кипятили при перемешивании в течение 5 мин. После обработки, аналогично предыдущему, выделено 0,09 *г* описанного выше 6-(*p*-оксифенил)тетралона (XIV) с т. пл. 210—212°.

Метилирование 1-окиси-6-(*p*-метоксифенил)нафталина. 0,2 *г* 1-окси-6-(*p*-метоксифенил)нафталина (XVII) и избыток эфирного раствора диазометана оставили стоять при комнатной температуре на 5 час. После удаления растворителя получено 0,12 *г* (57%) 1-метокси-6-(*p*-метоксифенил)нафталина (XVIII) с т. пл. 105—106° (из гептана)

Найдено %: C 81,73; 81,94; H 6,23; 6,37
$C_{18}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 81,8; H 6,1

Пикрат плавится при 95—96° (из спирта).

Найдено %: N 8,87; 8,91
$C_{18}H_{16}O_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Вычислено %; N 8,5

Получение 1-метокси-6-(*p*-метоксифенил)-7-дигидронафталина. К реактиву Гриньяра, приготовленному из 0,7 *г* магния и 6 *г* *p*-броманизола в 20 *мл* эфира, постепенно при охлаждении льдом и перемешивании добавили 3,6 *г* 5-метокситетралона-2 (XXI) с т. кип. 123—125° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5610 [8] в 15 *мл* бензола. Раствор кипятили $1^1/_2$ часа с обратным холодильником и после стояния в течение суток при комнатной температуре разложили льдом и разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Из эфирнобензольного слоя выделили 2,5 *г* масла с т. кип. 200—215° (1 *мм*), которое при добавлении 80%-ной уксусной кислоты закристаллизовалось. Получено 1,2 *г* (23%) 1-метокси-6-(*p*-метоксифенил)-7-дигидронафталина (XIX) с т. пл. 94—95° (из гептана)

Найдено %: C 80,99; 80,73 H 6,70; 6,623;
$C_{18}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 81,2; H 6,6

Дегидрирование 1-метокси-6-(*p*-метоксифенил)-7-дигидронафталина. 0,6 *г* 1-метокси-6-(*p*-метоксифенил)-7-дигидронафталина (XIX) и 0,2 *г* серы нагревали при 220—225° в течение 20 мин. Охлажденную массу экстрагировали кипящей смесью бензола и гептана в присутствии окиси алюминия. После фильтрования и отгонки растворителей получено 0,4 *г* (67%) 1-метокси-6-(*p*-метоксифенил)нафталина (XVIII) с т. пл. 105—106°, не давшего депрессии с описанным выше образцом.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии иодметилата β-диметиламино-*p*-метоксипропиофенона (VIII) или анизилвинилкетона (IX) с натриевым производным эфира Хагеманна (X) образуется продукт конденсации (XI), при кипячении которого в воднометанольном растворе едкого кали с последующей обработкой соляной кислотой выделена смесь 6-(*p*-метоксифенил)-1-кето-$\Delta^{5,9}$-гексагидронафталина (XII) и 6-(*p*-метоксифенил)тетралона-1 (XVI). Строение этих соединений подтверждено изучением их ультрафиолетовых спектров и независимым синтезом.

2. При дегидрировании 6-(*p*-метоксифенил)тетралона-1 (XVI) с палладием на угле образуется 1-окси-6-(*p*-метоксифенил)нафталин (XVII), метилированием которого диазометаном получен 1-метокси-6-(*p*-метоксифенил)нафталин (XVIII). Последний был синтезирован также реакцией магнийброманизила (XXII) с 1-метокситетралоном-6 (XXI) и последующей дегидратацией спирта (XX).

3. Полученные трициклические соединения (XII), (XIII), (XVI), (XIX) представляют интерес как стероидные аналоги, не содержащие кольца *B*.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. F. C. Novello, M. E. Christy, J. Am. Chem. Soc. 75, 5431 (1953).
2. J. Jacques, Bull. 425 D (1949).
3. A. L. Wilds, C. H. Shunk, C. H. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. 71, 3266 (1949).
4. Л. Физер и М. Физер, Химия природных соединений фенантренового ряда, Госхимиздат, 1953, стр. 186, 188.
5. A. L. Wilds, N. A. Nelson, J. Am. Chem. Soc. 75, 5368 (1953).
6. C. Mannich, D. Lammering, Ber. 55, 3518 (1922).
7. W. Dieckmann, Ber. 45, 2690 (1912).
8. J. W. Cornforth, S. R. Robinson, J. Chem. Soc. 1949, 1861.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

В. М. РОДИОНОВ, В. В. КИСЕЛЕВА

ВОССТАНОВЛЕНИЕ β-АМИНОКИСЛОТ ЛИТИЙАЛЮМИНИЙ-ГИДРИДОМ

В 1948—1949 гг. Каррер и сотрудники [1] применили литийалюминийгидрид для восстановления эфиров α-аминокислот и показали, что эта реакция не сопровождается изменением пространственной конфигурации молекул, а приводит к получению оптически чистых α-аминоспиртов. В 1952—1953 гг. литийалюминийгидрид был успешно применен Фоглем и Пемом [2, 3] для получения α-аминоспиртов непосредственно из α-аминокислот. При действии на α-аминокислоты, не содержащие других функциональных групп, 3—5%-ным раствором $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране выходы соответствующих α-аминоспиртов достигали 70—80%.

Занимаясь изучением β-аминокислот, мы также воспользовались $LiAlH_4$ для их непосредственного восстановления в β-аминоспирты, осуществив эту реакцию со следующими β-аминокислотами: β-фенил-β-аланином, β-пиперонил-β-аланином, β-гексил-β-аланином, β-циклогексил-β-аланином и β-аминомасляной кислотой. В результате нами были получены соответствующие аминоспирты: 3-фенил-, 3-пиперонил-, 3-гексил- и 3-циклогексил-3-аминопропанолы, а также 3-аминобутанол-1. Тем самым было показано, что непосредственное восстановление литийалюминийгидридом карбоксильной группы возможно и у β-аминокислот *.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Восстановление $LiAlH_4$ проводилось нами как в тетрагидрофуране, так и в эфире, причем в некоторых случаях, например у β-фенил-β-аланина, выходы аминоспирта были одинаковыми. Раствор $LiAlH_4$ приготовлялся или из сухого препарата или непосредственно из $AlCl_3$ и гидрида лития [4, 5]; при получении же $LiAlH_4$ из $AlBr_3$ [6] выходы были низкими.

1. Восстановление β-фенил-β-аланина. К 66 *мл* сухого тетрагидрофурана прибавлено в атмосфере азота 3,3 *г* $LiAlH_4$ и затем при охлаждении и размешивании постепенно внесено 5,7 *г* β-фенил-β-аланина. Смесь нагревалась 3 часа на водяной бане. На другой день к смеси прибавлен равный объем абсолютного эфира, затем при сильном охлаждении, очень осторожно,— влажный эфир и, наконец, по каплям - вода. Выпавший осадок отфильтрован и несколько раз прокипячен со спиртом. Спиртовые растворы присоединены к основному раствору, высушены поташом и упарены в вакууме. Маслянистый остаток растворен в минимальном количестве абсолютного спирта и к раствору прибавлено большое количество абсолютного эфира. Выпавший осадок отфильтрован, промыт абсолютным эфиром, и раствор снова упарен в вакууме. Оставшееся вязкое масло вскоре закристаллизовалось. Осадок был отфильтрован и промыт абсолют-

* Следует отметить, что во время проведения наших исследований появилось сообщение Фогля и Пема [3], в котором было описано восстановление литийалюминийгидридом β-аланина до 3-аминопропанола-1.

ным эфиром. Получено 3 *г* 3-амино-3-фенилпропанола-1 с т. пл. 75—76° (иглы из бензола). По литературным данным [7]: т. пл. 73° *

Найдено %: N 9,15; C 71,42; H 8,88
$C_9H_{13}ON$. Вычислено %: N 9,27; C 71,52; H 8,61

Хлоргидрат 3-амино-3-фенилпропанола-1 представляет собой иглы с т. пл. 125—126° (из абсолютного спирта осаждением абсолютным эфиром)

Найдено %: N 7,69; C 57,83; H 7,67
$C_9H_{14}ONCl$. Вычислено %: N 7,47; C 57,60; H 7,47

Пикрат 3-амино-3-фенилпропанола-1 — ярко желтые иглы с т. пл. 152—153°

Найдено %: N 14,90
$C_{15}H_{16}O_8N_4$. Вычислено %: N 14,74

2. Восстановление β-пиперонил-β-аланина. К 95 *мл* охлажденного сухого тетрагидрофурана в атмосфере азота прибавлено при охлаждении и размешивании 5,1 *г* $LiAlH_4$ и затем постепенно 10 *г* β-пиперонил-β-аланина, после чего смесь нагревалась 6 час. на водяной бане. На другой день реакционная масса обрабатывалась, как в предыдущем опыте. После отгонки растворителей получено 3,55 *г* (38%) 3-амино-3-пиперонилпропанола-1 с т. пл. 52,5—55° (мелкие иглы из абсолютного спирта)

Найдено %: N 7,39; C 61,36; H 6,62
$C_{10}H_{13}O_3N$. Вычислено %: N 7,18; C 61,54; H 6,67

При восстановлении β-пиперонил-β-аланина $LiAlH_4$ в эфире было получено плохо кристаллизующееся масло, из которого при действии эфирным раствором HCl был выделен хлоргидрат 3-амино-3-пиперонилпропанола-1, плавящийся при 176—178°

Найдено %: N 6,00
$C_{10}H_{14}O_3NCl$. Вычислено %: N 6,05

Из хлоргидрата было снова получено основание, а из него пикрат с т. пл. 184—185°

Найдено %: N 13,63; C 45,62; H 3,84
$C_{16}H_{16}O_{10}N_4$. Вычислено %: N 13,21; C 45,28; H 3,77

3. Восстановление β-аминопеларгоновой кислоты. К 100 *мл* сухого тетрагидрофурана в атмосфере азота постепенно при сильном охлаждении и размешивании прибавлено 7 *г* 70%-ного $LiAlH_4$ и затем небольшими порциями 9 *г* β-аминопеларгоновой кислоты. Смесь сначала размешивалась при комнатной температуре, а потом кипятилась 6 час. на водяной бане. На другой день реакционная масса обрабатывалась, как в опыте 1. После отгонки в вакууме растворителей осталось 7,8 *г* желтого масла, которое было дважды перегнано в вакууме. Выход 3-аминононанола-1 7,0 *г* (80%); т. кип. 120—121° (3 *мм*)

Найдено %: N 9,01; C 68,13; H 12,82
$C_9H_{21}ON$. Вычислено %: N 8,81; C 67,92; H 13,21

При стоянии 3-аминононанола-1 на воздухе образуется его углекислая соль, которую также можно получить пропусканием CO_2 в эфирный раствор аминоспирта; т. пл. 89—92°

Найдено %: N 7,40
$C_{19}H_{44}O_5N_2$. Вычислено %: N 7,37

4. Восстановление β-циклогексил-β-аланина. К 30 *мл* сухого тетрагидрофурана в атмосфере азота при размешивании и охлаждении постепенно прибавлено 1,5 *г* 70%-ного $LiAlH_4$, а затем 1,65 *г* β-циклогексил-

* При восстановлении β-фенил-β-аланина $LiAlH_4$ в эфире выход 3-амино-3-фенилпропанола-1 составлял 53—55%. Нагревание велось 6 час.

β-аланина. После 6 час. нагревания смесь была охлаждена и обработана обычным образом. После отгонки растворителей осталось масло, из которого смесью серного и петролейного эфиров было выделено 0,5 *г* углекислой соли 3-амино-3-циклогексилпропанола-1 с. т. пл. 127—129°

Найдено %: N 7,49
$C_{19}H_{40}O_5N_2$. Вычислено %: N 7,45

5. Восстановление β-аминомасляной кислоты. К 135 *мл* абсолютного эфира в атмосфере азота постепенно прибавлено при размешивании и охлаждении 6,6 *г* 70%-ного $LiAlH_4$ и затем 5 *г* β-аминомасляной кислоты. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 6 час. и обрабатывалась, как обычно. После упаривания в вакууме эфирно-спиртового раствора получено 1,15 *г* (27%) 3-аминобутанола-1 с т. кип. 81—82° (19 *мм*), ранее описанного в литературе [8]. Выход, вероятно, можно увеличить, проводя реакцию в тетрагидрофуране. Чистый пикрат при определении температуры плавления в блоке взрывается; температура взрыва 334°.

ВЫВОДЫ

При помощи литийалюминийгидрида осуществлено восстановление ряда β-аминокислот до соответствующих аминоспиртов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Karrer и др., Helv. **31**, 1617, 2088 (1948); **32**, 1034, 1156 (1949).
2. O. Vogl, A. Pöhm, Monatsh. **83**, 541 (1952).
3. O. Vogl, M. Pöhm, Monatsh. **84**, 1097 (1953).
4. Сб. Органические реакции, **6**, ИЛ, М., 1953, стр. 425.
5. A. E. Finholt, A. C. Bond, H. J. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1199 (1947).
6. E. Wiberg, M. Schmidt, Naturforsch. **7**, 1, 59 (1952).
7. Ам. пат. 2584589 (1952); C. A. **46**, 9603e (1952).
8. F. Bayer, Герм. пат. 247144; C. **1912**, II, 159.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

В. М. РОДИОНОВ, Л. В. АНТИК

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ β-(α-НАФТИЛ)-β-АЛАНИНА и N-МЕТИЛ-β-(γ-НАФТИЛ)-β-АЛАНИНА

В развитие ранее проводившихся исследований по химии β-(α-нафтил)-β-аланина и его производных [1, 2] нами синтезированы N-карбалкокси- и N-метилзамещенные этих соединений и изучен ряд их свойств и превращений. Приготовлены гидразиды N-карбометокси- и N-карбэтокси-β-(α-нафтил)-β-аланина. Гидразид N-карбометоксипроизводного по реакции Курциуса через азид нагреванием последнего в сухом бензоле превращен в 3-карбометокси-4-(α-нафтил)глиоксалидон [3,2], легко гидролизуемый до 4-(α-нафтил) глиоксалидона [2]

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7-\underset{}{\overset{NHCOOCH_3}{\overset{|}{C}}}HCH_2CON_3 \rightarrow \alpha = C_{10}H_7-\underset{CH_2-NH}{\underset{|}{CH}}-\overset{COOCH_3}{\overset{|}{N}}\!\!>\!CO \rightarrow \alpha = C_{10}H_7-\underset{CH_2-NH}{\underset{|}{CH}}-NH\!>\!CO$$

При взаимодействии амида N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланина с гипобромитом при 80° получен тот же 4-(α -нафтил)глиоксалидон

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7-\overset{NHCOOCH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2\,CONH_2 \rightarrow \alpha\text{-}C_{10}H_7-\underset{CH_2-NH}{\underset{|}{CH}}-NH\!>\!CO$$

Таким образом, взаимодействие с гипобромитом сопровождалось отщеплением ацильного остатка.

Из гидразида N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланина методом Родионова и Зворыкиной [4] была синтезирована соответствующая β-семикарбазидокислота

$$R-\overset{NHCOOCH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2CONHNH_2 \rightarrow \left[R-\overset{NH-CO-NNH_2}{\overset{|}{C}H}-CH_2-\overset{|}{CO}\right] \rightarrow R-\overset{NHCONHNH_2}{\overset{|}{C}}HCH_2COOH$$

Синтез N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланина осуществлен нами в следующих условиях:

1) Нагреванием α-нафтальдегида с малоновой кислотой и метиламином в ледяной уксусной кислоте с выходом 21,5%

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7CHO + CH_3NH_2 + CH_2(COOH)_2 \rightarrow \alpha\text{-}C_{10}H_7\overset{NHCH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2COOH + H_2O + CO_2.$$

2) В условиях, описанных Родионовым и Куртевым для β-нафтальдегида [5], а именно: нагреванием α-нафтальдегида с малоновой кислотой, солянокислым метиламином и безводным уксуснокислым калием в ледяной уксусной кислоте с выходом 37%.

3) Из α-нафтилиденметиламина * нагреванием его с малоновой кислотой.

а) в абсолютном спирте (с выходом 17,2%) в условиях, описанных Джонсоном для синтеза N-метил-β-фенил-β-аланина [6] и Родионовым и Куртевым для синтеза N-метил-β-(β-нафтил)-β-аланина [5];

б) в сухом бензоле (с выходом 34,2%) в условиях, примененных Родионовым и Яворской для получения N-метил-β-фенил-β-аланина [7].

Для характеристики N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланина приготовлены его этиловый эфир, гидразид, амид, N-бензоильное производное и N-нитрозосоединение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланин. К раствору 23,4 *г* хлоргидрата β-(α-нафтил)-β-аланина в 208 *мл* 10%-ного едкого кали при 2—5° при размешивании постепенно прибавлено 8,3 *мл* метилового эфира хлоругольной кислоты. Размешивание проводилось при той же температуре, еще в течение 2 час., после чего реакционная смесь была подкислена соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтрован и промыт водой, т. пл. 181,5—183°. Выход 18,8 *г* (74% от теорет). При перекристаллизации из воды получены иглы с. т. пл. 182,5—184°

Найдено %: N 5,28
$C_{15}H_{15}O_4N$. Вычислено %: N 5,05

Этиловый эфир N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланина. В раствор 9 *г* N-карбометоксиаминокислоты в 65 *мл* абсолютного спирта при 60—70° пропущен сухой хлористый водород в течение 4—5 час., после чего раствор охлажден до 0°, насыщен хлористым водородом и оставлен на ночь. По удалении растворителя в вакууме остаток обработан водой и эфиром. Эфирная вытяжка промыта 5%-ным раствором $NaHCO_3$ и затем водой. По удалении эфира осталось быстро застывающее масло. При перекристаллизации из спирта выделены иглы с т. пл. 91,5—93°, выход 7 *г* (70,5%)

Найдено %: N 4,68
$C_{17}H_{13}O_4N$. Вычислено %: N 4,65

Этиловый эфир N-карбэтокси-β-(α-нафтил)-β-аланина. Получен из N-карбэтоксиаминокислоты ** в условиях образования этилового эфира N-карбометоксипроизводного. Выход эфира с т. пл. 43—48° 99,7%. После двух перекристаллизаций из спирта и промывания эфиром т. пл. 45—51° (иглы из спирта). Без дальнейшей очистки вещество с т. пл. 45—51° было использовано для получения гидразида.

Гидразид N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланина. Раствор 7 *г* этилового эфира N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланина и 3,5 *г* гидразингидрата в 8 *мл* абсолютного спирта кипятился на сетке в течение 20 мин. Образовалась густая кристаллическая масса, к которой было добавлено 15 *мл* абсолютного спирта, и смесь нагревалась на водяной бане еще в течение 1 часа 40 мин. Осадок отфильтрован, промыт водой и спиртом. Выход гидразида 6,29 *г* (94,2%); т. пл. 216—217° (иглы из спирта и пластинки из воды).

Найдено %: N 14,56
$C_{15}H_{17}O_3N_3$. Вычислено %: N 14,63

* Это соединение получено в условиях синтеза соответствующего β-изомера [5].

** N-карбэтокси-β-(α-нафтил)-β-аланин был получен Родионовым и Кравченко [1].

Гидразид N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланина. Получен в условиях, описанных для гидразида N-карбометоксипроизводного. Выход 92,9%; т. пл. 219—221° (иглы из спирта) *

Найдено %: N 14,39
$C_{16}H_{19}O_3N_3$. Вычислено %: N 13,95

Азид N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланина. К нагретой до кипения взвеси 2 *г* гидразида в 275 *мл* воды прилито 8,25 *мл* концентрированной соляной кислоты. Гидразид растворился. В профильтрованный и охлажденный до 0° раствор при встряхивании внесено 0,5 *г* $NaNO_2$ в 9 *мл* воды. Тотчас выпал осадок, который спустя несколько минут был отфильтрован и промыт на фильтре ледяной водой. Получено 1,95 *г* (93,7%) азида с т. пл. 41—43° (с разложением). При проведении реакции в уксуснокислом растворе азид загрязняется попутно образующимся диацилгидразином. Последний не растворим в горячем спирте. После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты его т. пл. 268—269°

Найдено %: N 10,20
$C_{30}H_{30}O_6N_4$. Вычислено %: N 10,33

3-Карбометокси-4-α-нафтилглиоксалидон. Раствор 1,94 г азида в 50 *мл* сухого бензола кипятился на водяной бане в течение 5 час. Бензол отогнан и остаток перекристаллизован из спирта. Выход 0,78 *г* (44,3%); т. пл. 191—193° (вытянутые четырехугольные пластинки)

Найдено %: N 10,15
$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Вычислено %: N 10,37

Омыление 3-карбометокси-4-(α-нафтил)глиоксалидона. Взвесь 0,5 *г* карбометоксиглиоксалидона в 25 *мл* 15%-ного раствора NaOH кипятилась в течение 5 час. Осадок отфильтрован, промыт водой и перекристаллизован из спирта. Получено 0,27 *г* (68,9%) 4-(α-нафтил)глиоксалидона ** с т. пл. 220—221°.

Амид N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланина. К 8 *г* карбометоксипроизводного аминокислоты при охлаждении ледяной водой прилито 8,72 *г* $SOCl_2$ и смесь нагрета в течение 3—4 час. при 40°. Избыток $SOCl_2$ отогнан в вакууме. Хлорангидрид растворен в сухом бензоле, и в раствор пропущен сухой NH_3. Выпавший амид отфильтрован, промыт 2—3%-ным раствором NaOH, водой и эфиром. После двух перекристаллизаций из спирта т. пл. 238—239° (мелкие плоские иглы). Выход 5,92 *г* (74,2%)

Найдено %: N 10,38
$C_{15}H_{16}O_3N_2$. Вычислено %: N 10,29

Взаимодействие амида N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланина с гипобромитом. В раствор гипобромита, приготовленный из 29,6 *мл* 15%-ного раствора NaOH и 3,5 *г* брома при —7°, внесено 2,5 *г* амида, и смесь размешивалась при комнатной температуре. Через 30 мин. амид полностью растворился и выделилось масло. Спустя еще 30 мин. смесь была постепенно нагрета. При 60° масло стало жидким, а при 80° оно затвердело. Смесь выдержана несколько минут при 80°. По охлаждении осадок отфильтрован, промыт водой и перекристаллизован из спирта. Получено 0,45 *г* вещества, идентичного с 4-(α-нафтил)глиоксалидоном.

β-(α-нафтил)-β-семикарбазидопропионовая кислота. Взвесь 0,5 *г* гидразида β-(α-нафтил)-N-карбометокси-β-аланина в 5 *мл* 10%-ного раствора KOH кипятилась в течение 10—15 мин. до полного растворения гидразида.

* N-карбометокси- и N-карбэтокси гидразиды выпадают из реакционных растворов сразу в чистом виде.
** 4-(α-нафтил) глиоксалидон был получен ранее [2].

Раствор охлажден, отфильтрован от незначительной мути и подкислен уксусной кислотой. Выпал белый осадок (иглы); выход 0,43 *г* (90,4%); т. пл. 153—154° (из спирта — друзы тонких пластинок)

Найдено %: N 15,41
$C_{14}H_{15}O_3N_3$. Вычислено %: N 15,38

N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланин. Смесь 15,6 *г* α-нафтальдегида, 13 *г* малоновой кислоты, 10,1 *г* солянокислого метиламина, 15 *г* безводного уксуснокислого калия и 50 *мл* ледяной уксусной кислоты нагрета на водяной бане в течение 9 час., причем в начале нагревания наблюдалось сильное вспенивание. К образовавшейся густой кристаллической массе прибавлено при размешивании 60 *мл* 7—8%-ной соляной кислоты, и смесь нагрета при 70—80° в течение 10 мин. Кристаллы отфильтрованы, 2—3 раза промыты нагретой до 70—80° 7—8%-ной соляной кислотой и затем водой. Выход полученной β-(α-нафтил)акриловой кислоты 9,7 *г* (49%). Кислый раствор упарен до 200—250 *мл*. Выпавшие по охлаждении кристаллы хлоргидрата аминокислоты отфильтрованы, высушены и промыты эфиром; выход 9,8 *г* (37%); т. пл. 198,5—200° (вытянутые четырехугольные пластинки из абсолютного спирта).

Найдено %: N 5,16
$C_{14}H_{16}O_2NCl$. Вычислено %: N 5,27

N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланин. Получен при действии на густую суспензию его хлоргидрата в воде насыщенным раствором уксуснокислого натрия. Происходило полное растворение хлоргидрата и затем выделение осадка аминокислоты. После перекристаллизации из спирта т. пл. 191—192° (иглы)

Найдено %: C 73,29; H 6,62; N 5,83
$C_{14}H_{15}O_2N$. Вычислено %: C 73,31; H 6,60; N 6,11

Этиловый эфир N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланина. К 6 *г* хлоргидрата N-метиламинокислоты прилито 50 *мл* абсолютного спирта и при 60—70° в течение 4—6 час. пропущен сухой HCl. Происходило постепенное растворение хлоргидрата аминокислоты и выпадение другого кристаллического вещества. По охлаждении осадок был отфильтрован, а от реакционного раствора в вакууме отогнан избыток растворителя. Закристаллизовавшийся остаток и ранее выпавшие кристаллы очищены перекристаллизацией из небольших количеств абсолютного спирта и промыты сухим эфиром. Температура плавления полученных кристаллов 145,5—146,5° (вытянутые шестиугольные пластинки). Выход хлоргидрата эфира 5,51 *г* (~83%)

Найдено %: N 4,67
$C_{16}H_{20}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,77

N-бензоил-N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланин. 2 *г* хлоргидрата N-метиламинокислоты растворены в 17 *мл* 10%-ного KOH и при 20° в течение 10 мин. прилито при размешивании 10,5 *мл* хлористого бензоила, после чего смесь выдержана в течение 2 час. при той же температуре. Раствор подкислен соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтрован и тщательно отмыт кипящей водой; выход 2,15 *г* (85,7%); т. пл. 173—174°. После перекристаллизации из спирта т. пл. 175—177° (вытянутые восьмигранные призмы).

Найдено %: N 4,39
$C_{21}H_{19}O_3N$. Вычислено %: N 4,20

N-нитрозо-N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланин. К 1 г хлоргидрата N-метиламинокислоты в 6,75 *мл* 3%-ной соляной кислоты при 26° прилит раствор 0,34 *г* $NaNO_2$ в 3,4 *мл* воды. Осадок тотчас растворился и на поверхности образовался желтый маслянистый вязкий слой. Спустя 30 мин. смесь была нагрета до 35° и оставлена на ночь. Маслянистый слой затвердел. Выход нитрозопродукта с т. пл. 125—128° 0,75 *г* (77,2%). При перекри-

сталлизации из спирта или из водного спирта образуются эмульсии, из которых продукт выкристаллизовывается в течение 1—2 дней; т. пл. 124—126° (призмы).

Найдено %: N 11,00
$C_{14}H_{14}O_3N_2$. Вычислено %: N 10,85

Гидразид N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланина. Из 3,46 *г* хлоргидрата этилового эфира N-метиламинокислоты выделено свободное основание при действии 20%-ного раствора Na_2CO_3. Из образовавшейся эмульсии вещество извлечено эфиром и по удалении эфира высушено в эксикаторе. Раствор полученного в виде масла свободного основания и 1,73 *мл* гидразингидрата в 4,5 *мл* абсолютного спирта кипятился в течение 5—6 час. Спирт и избыток гидразингидрата отогнаны в вакууме, и остаток промыт эфиром и водой. Получено 2,6 *г* вещества, которое после перекристаллизации из воды или водного спирта (иглы) и высушивания при 80° и 10 *мм* в течение 3 час. резко плавилось при 113—114°.

Найдено %: N 17,63
$C_{14}H_{17}ON_3$. Вычислено %: N 17,28

Амид N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланина. Из 1,5 *г* хлоргидрата этилового эфира N-метиламинокислоты выделено свободное основание (см. предыдущий опыт), которое было растворено в 18 *мл* абсолютного спирта. Раствор насыщен сухим NH_3. Спустя 3 недели спирт был отогнан, а оставшееся масло обработано эфиром. Выпал осадок, который был отфильтрован, промыт водой и эфиром и перекристаллизован из воды. Получены вытянутые шестигранные пластинки с т. пл. 130—132°; выход 0,412 *г* (35,4%).

Найдено %: N 12,08
$C_{14}H_{16}ON_2$. Вычислено %: N 12,28

ВЫВОДЫ

1. Получены N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланин и ряд его производных.
2. Ранее описанный β-(α-нафтил)-β-аланин превращен в 4-(α-нафтил)-глиоксалидон по реакции Гофмана действием на амид N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланина гипобромитом и по реакции Курциуса — нагреванием в бензоле азида N-карбометокси-β-(-нафтил)-β-аланина. В последнем случае с хорошим выходом образуется 3-карбометокси-4-(α-нафтил)-глиоксалидон, легко омыляемый до 4-(α-нафтил)глиоксалидона.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Родионов и Н. А. Кравченко, ДАН 82, 269 (1952).
2. В. М. Родионов, Л. В. Антик и Н. А. Кравченко, ЖОХ **23**, 1835 (1953).
3. В. М. Родионов и Н. Н. Безингер, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 962.
4. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, ДАН 85, 579 (1952).
5. В. М. Родионов и Б. И. Куртев, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 113.
6. T. B. Johnson, Rec. trav. chim. 48, 872 (1929); J. Am. Chem. Soc. 52, 4993 (1930).
7. В. М. Родионов и Е. В. Яворская, ЖОХ **23**, 983 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

В. А. НЕКРАСОВА и Н. И. ШУЙКИН

К ВОПРОСУ ХЛОРИРОВАНИЯ АЛКАНОВ В ПРИСУТСТВИИ ДВУОКИСИ АЗОТА

В наших предыдущих работах [1] хлорирование алканов производилось при молярном соотношении углеводорода и хлора 10 : 1. Избыток углеводорода являлся необходимым для предупреждения вспышек, которые происходят в условиях парофазного хлорирования. В целях более полного использования непрореагировавших исходных углеводородов они после отделения от хлорпроизводных опять подвергались хлорированию, что усложняло схему получения галоидалкилов. В цитированных работах в качестве инициатора зарождения цепи к углеводороду добавлялся 1% непредельных углеводородов.

В настоящей работе мы поставили своей задачей провести хлорирование алканов в присутствии двуокиси азота (2%). Наличие гомогенного катализатора способствует равномерному течению реакции без вспышек и позволило провести парофазное и жидкофазное хлорирование н. алканов состава C_6 — C_{12} при молярном отношении углеводорода к хлору 1 : 1 и скорости введения хлора в реакционную зону 1,2 *л/час*.

При парофазном хлорировании н.гексана и н.гептана требуются сравнительно высокие температуры 265—320°; в жидкой фазе хлорирование этих углеводородов протекает весьма медленно. Оптимальная температура хлорирования алканов состава C_8 — C_{12} возрастает по мере увеличения молекулярного веса углеводорода незначительно, и для таких углеводородов возможно как парофазное, так и жидкофазное хлорирование. Парофазное хлорирование н. додекана и более высокомолекулярных углеводородов проводить затруднительно, так как при повышенных температурах образующиеся хлориды частично разлагаются с выделением угля и газов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным продуктом для получения хлорпроизводных н. алканов нам служил бензин прямой гонки крымской нефти. Углеводороды нормального строения отделялись от изомеров и циклических углеводородов путем образования комплекса с мочевиной [2]. Затем они подвергались четкой ректификации на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок. Выделенные углеводороды обладали свойствами, приведенными в табл. 1.

Через комплекс с мочевиной были выделены также из лигроиновой фракции крымской нефти н.ундекан и н.додекан; они обладали следующими свойствами: н. ундекан, т. кип. 195—196° (757 *мм*), d_4^{20} 0,7403 и n_{20}^D 1,4172; н. додекан, т. кип. 215,5—217° (755 *мм*); d_4^{20} 0,7489 и n_D^{20} 1,4218.

Парофазное термическое хлорирование алканов состава C_6 — C_{12} проводилось в приборе, описанном нами в предыдущем сообщении [3]. Для сравнительно легко летучих углеводородов (C_6 и C_7) длина трубок змеевикового реактора может быть увеличена до двух и более метров.

В качестве примера опишем кратко результаты разделения продуктов парофазного хлорирования н.додекана. 85 *г* н.додекана подвергались

хлорпрованию при 400° и указанном молярном отношении углеводорода к хлору и принятой нами скорости введения хлора. При этом было получено 83 *г* продукта хлорирования, при разгонке которого были выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 243—245° (758 *мм*); 37,0 *г* (44,6%); n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,8614; Cl 17,29%

Фр. II, т. кип. 255—257° (758 *мм*); 23,7 *г* (28,5%); n_D^{20} 1,4425; d_4^{20} 0,8670; Cl 17,26%; найдено *MR* 62,47; вычислено для $C_{12}H_{25}Cl$ *MR* 62,48

Фр. III, т. кип. 257—259°; 17,4 *г* (21%)

Остаток 4,9 *г* (5,9%)

Фракция I на основании сопоставления ее констант с литературными данными [4] принималась за вторичные монохлориды, фракция II соответствовала 1-хлордодекану, а фракция III — смеси дихлорпроизводных. Результаты опытов, проведенных в оптимальных условиях, сведены в табл. 2.

Таблица 1

Свойства н. алканов, выделенных из бензина крымской нефти

Углеводороды	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
н.Гексан	68—69 (751)	1,3750	0,6594
н.Гептан	98—99 (754)	1,3878	0,6838
н.Октан	125—126 (754)	1,3975	0,7026
н.Нонан	150—151 (751)	1,4054	0,7177
н.Декан	174—175 (750)	1,4120	0,7298

Из данных табл. 2 следует, что более высокие выходы первичных хлоридов в принятых условиях получаются при хлорировании н.октана,

Таблица 2

Парофазное хлорирование алканов в присутствии двуокиси азота

Исходные алканы	Температура хлорирования в °С	Выход хлорпроизводных в % к вступившему в реакцию углеводороду			
		первичные хлориды	вторичные хлориды	дихлориды	остаток и потери
н.Гексан	265	50,0	15,6	28,6	5,8
н.Гептан	320	50,5	16,0	29,0	4,5
н.Октан	365	60,5	23,5	14,0	2,0
н.Нонан	380	59,0	22,8	16,0	2,2
н.Декан	385	57,0	23,0	18,2	1,8
н.Ундекан	390	49,0	30,0	19,0	2,0
н.Додекан	400	28,5	44,6	21,0	5,9

н. нонана и н. декана в температурном интервале 365—385°. Полученные хлориды промывались раствором соды, водой, просушивались безводным хлористым кальцием и подвергались точной ректификации. Свойства монохлорпроизводных сведены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-химические свойства выделенных первичных монохлоридов

Хлоралканы	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		Содержание хлора в %	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
1-Хлоргексан . .	135—137 (758)	0,8760	1,4236	35,0	35,04	29,20	29,19
1-Хлоргептан . . .	159—161 (756)	0,8726	1,4284	39,36	39,4	26,40	26,37
1-Хлороктан . .	183—185 (757)	0,8920	1,4425	43,88	44,01	23,90	23,88
1-Хлорнонан . .	202—204 (755)	0,8806	1,4402	48,68	48,63	21,84	21,82
1-Хлордекан . . .	222—224 (754)	0,8697	1,4380	53,29	53,25	20,12	20,09
1-Хлорундекан . . .	240—242 (754)	0,8677	1,4399	57,89	57,86	18,63	18,61
1-Хлордодекан . .	255—257 (758)	0,8670	1,4425	62,47	62,48	17,26	17,25

Данные значения констант первичных монохлоридов соответствуют литературным [4].

Проведено было также жидкофазное хлорирование алканов состава C_6 — C_{12}. Опыты показали, что н. гексан при 66° и н.гептан при 95° хлорируются с образованием всего 67—71% хлорпроизводных состоящих главным образом из монохлоридов. Результаты хлорирования приведены в табл. 4.

Таблица 4

Жидкофазное хлорирование н.алканов в присутствии двуокиси азота

Исходные алканы	Температура хлорирования в °С	Выход хлорпроизводных в % к вступившему в реакцию углеводороду			
		первичные хлориды	вторичные хлориды	дихлориды	остаток и потери
н. Октан	123	18,3	61,8	17 6	2,3
н. Нонан	148	21,2	51,4	24,7	2,7
н. Декан	172	19,7	53,4	24,3	2,6
н. Ундекан	193	15,0	58,5	23,7	2,8
н. Додекан	213	14,3	60,0	22,5	3,2

Из сопоставления данных, приведенных в табл. 2 и 4, следует, что жидкофазное хлорирование приводит к образованию преимущественно вторичных хлоридов, в то время как хлорирование в паровой фазе дает главным образом первичные монохлориды. Процесс введения атомов хлора, образующихся при тепловой диссоциации Cl_2 [5], в молекулу насыщенного углеводорода представляет собой цепную реакцию и наличие небольшого количества (2%) двуокиси азота способствует возникновению свободного радикала [3].

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие хлора с н.алканами состава C_6 — C_{12} в присутствии двуокиси азота в паровой и жидкой фазах.

2. Найдены оптимальные условия синтеза первичных и вторичных хлоридов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Некрасова и Н. И. Шуйкин, Сообщения о научных работах членов Всесоюзного хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, вып. 4, 31, 1953 и вып. 1, 15, 1954.
2. W. Z. Zimmerschied, R. A. Dinerstein, Ind. Eng. Chem. **42**, 1300 (1950).
3. В. А. Некрасова и Н. И. Шуйкин, ДАН **97**, 843 (1954).
4. R. H. Clark, H. R. Streight, Trans. Roy. Soc. Can. (3), **23**, 3, 77 (1929); G. Komppa, V. Talvitie, J. prakt. Chem. **135**, 193 (1932); A. J. Vogel, J. Chem. Soc. **1943**, 12, 641.
5. Н. Н. Семенов, Усп. хим. **5**, 321 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

А. М. РУБИНШТЕЙН, С. Г. КУЛИКОВ и Б. А. ЗАХАРОВ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ОКИСЕЙ, СУЛЬФИДОВ И СЕЛЕНИДОВ Ni, Zn и Cr В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

Как известно, сернистый никель проявляет в ряде органических каталитических реакций вполне удовлетворительную активность и хорошую избирательность действия. Наряду с большим числом патентов, посвященных этому катализатору, имеется также ряд статей, обсуждающих его свойства и области применения. Основные из этих работ обобщены в обзоре [1]. Селениды и теллуриды изучены очень мало ввиду того, что они значительно менее доступны, чем сульфиды. С точки зрения принципа структурного соответствия, развиваемого мультиплетной теорией катализа, представляло интерес получить данные, характеризующие сравнительную активность окислов, сульфидов, селенидов и теллуридов никеля и некоторых других металлов в одних и тех же реакциях и условиях и исследовать их структурные особенности и фазовый состав. Это и являлось целью работы, причем в качестве объектов были избраны никелевые, цинковые, никельцинковые и хромовые катализаторы. К сожалению, получить теллуриды этих металлов в пригодной для катализа форме нам не удалось. Названные катализаторы были приготовлены и их активность изучалась в рекациях: 1) разложения изопропилового спирта, 2) избирательного гидрирования дивинила в бутилен и 3) восстановления нитробензола в анилин. В этой статье мы излагаем результаты работы с изопропиловым спиртом, а описание двух других реакций представляет предмет следующего сообщения.

Избранная для исследования группа катализаторов представляет интерес также в связи с аллотропией (полиморфизмом) ряда образующих их соединений. На важность исследования такого типа веществ и их фазовых превращений один из нас уже указывал при рассмотрении в обзорной работе [2] вопроса о структурном соответствии между реагирующим веществом и катализатором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы приготовления окисных и многих сульфидных катализаторов достаточно подробно описаны в литературе. Для получения же селенидов и теллуридов возможны следующие пути: а) получение, например NiSe [3] или ZnTe [4], взаимодействием элементов в атмосфере инертного газа при повышенной температуре. Эти реакции сильно экзотермичны, и поэтому сильное спекание, приводящее к грубодисперсным системам, неизбежно. Из этого вытекает непригодность такого метода для приготовления катализатора. Действительно, полученный нами таким способом теллурид цинка оказался совершенно не активным; б) восстановление солей соответствующих кислот, например $ZnSeO_3$, $NiSeO_3$ и др. [5], получаемых реакциями двойного обмена с натриевыми (Na_2SeO_3) солями, и в) действие селено- или теллуроводорода или их натриевых солей на те или иные соли тяже-

лых металлов (так, в частности получали $ZnSe$ [6, 7]; $NiTe_2$ [8] и селенид хрома [9]. Как метод б), так и метод в) имеют общие недостатки: легкость загрязнения соединениями, содержащимися в маточном растворе, и опасность гидролиза целевых соединений при отмывке осадков. Наиболее удобен метод г) — прямого действия селено- или теллуроводорода на окиси или гидроокиси соответствующих металлов. При этом единственный летучий продукт реакции — образующаяся вода — легко удаляется из зоны реакции подаваемым газом (H_2Se+N_2), а продукты гидролиза если и образуются, то снова вступают в реакцию. Этот метод, подробно описанный для получения сульфида никеля [1] и позволяющий исходить из готовых окисных катализаторов или из гидроокисей (полностью отмытых от растворимых солей), мы и использовали в работе. Этот путь имел для нашей цели еще и то преимущество, что в каждом ряду O-, S-, Se-катализаторов сохранялась генетическая связь и сводились к минимуму возможные различия в содержании примесей.

NiO, ZnO, Cr_2O_3 и NiO — ZnO (25 мол.% NiO) приготовлены из 10%-ных растворов азотнокислых солей осаждением при 65° 10 %-ными растворами KOH (Ni, Zn) и аммиака (Cr_2O_3 и Ni — Zn). Промытые до удаления NO_3' (по дифениламину) осадки гидроокисей подвергались формованию и сушились при 120°. Часть каждой из гидроокисей прокаливали на воздухе при 450° 7 час. для получения окисного катализатора, а часть оставляли для превращения в сульфид и селенид.

Сульфидные катализаторы получены из сформированных и высушенных при 120° гидроокисей путем пропускания сероводорода непосредственно в каталитической трубке при 110—120° в случае никелевого и смешанного никельцинкового катализаторов и при 120—140° в случае цинкового и хромового катализаторов. Пропускание H_2S с примесью азота для облегчения удаления водяных паров продолжалось еще некоторое время после окончания реакции; катализаторы охлаждались в атмосфере этого же газа. Запаха сероводорода катализаторы не имели. Предварительное прогревание этих, а также селенидных катализаторов производилось при температуре опытов, а не при 450°, как в случае окисей.

Аналогичным образом были приготовлены и селенидные катализаторы. Селеноводород получался пропусканием освобожденного от кислорода электролитического водорода через расплавленный селен при 400°, находившийся в кварцевой пробирке. Таким образом, над гидроокисью пропускалась смесь H_2Se и H_2. В остальном приготовление катализаторов шло так же, как и сульфидных.

Удельные поверхности исследованных катализаторов определены как до, так и после всей серии опытов с данным катализатором. Определения произведены по изотермам адсорбции паров бензола при 20°, снятым на установке с пружинными кварцевыми микровесами после предварительной очистки поверхности образцов прогреванием при 200—300° в высоком вакууме до достижения постоянного веса. Полученные данные приведены в табл. 1 вместе с данными по рентгеноструктурному фазовому анализу, проведенному с излучением серии K_α хрома с применением ванадиевого фильтра для удаления β-излучения.

Фазовый анализ произведен путем сопоставления найденных величин межплоскостных расстояний и интенсивностей соответствующих им линий с такими же данными для чистых веществ (являющихся возможными компонентами катализаторов), почерпнутыми из литературных и табличных данных. Для NiO, $Ni(OH)_2$ ZnO, α- и β-ZnS и Cr_2O_3 использованы табличные данные эталонных рентгенограмм [10]. Для прочих же соединений данные были взяты из первоисточников, а именно: NiS [11—13], Ni_3S_2 [14], $NiSe$ [13, 15—17], $ZnSe$ [18], CrS и $CrSe$ [15]. Как видно из табл. 1, в ряде случаев фазовый состав катализаторов после опытов изменился; кроме того, ряд катализаторов уже в исходном состоянии представлял многофазные системы.

Опыты проводились абсолютированным CaO, а затем — металлическим кальцием с изопропиловым спиртом (фракция 81,5—82°). Из возможных двух направлений его разложения дегидрогенизация учитывалась по объему выделяющегося H_2, а дегидратация — по объему C_3H_6 (н. т. д.). Подготовка к опытам — продолжительность нагревания до температуры опыта, выдержка при этой температуре для проверки ее постоянства, количество продуктов разложения, i-C_3H_7OH, которыми посторонний газ вытеснялся из системы,— была стандартной во всех случаях. Опыты проводились в обычной каталитической проточной системе с замером температуры при помощи термопары, расположенной в центре слоя катализатора. Жидкие продукты реакции и непрореагировавший спирт отделялись в приемнике, снабженном обратным холодильником; газообразные продукты собирали над насыщенным раствором NaCl в приемнике с постоянным уровнем и анализировали на содержание CO_2, CO, C_3H_6, H_2 и предельных углеводородов. Поскольку образование CO имело место лишь в некоторых опытах и только в очень малых количествах (до 1,3 *мл* на 1 *мл* пропущенного спирта), мы не включили эти данные в табл. 2.

Таблица 1

Физические свойства катализаторов и их состав по данным фазового рентгеновского анализа

№ по пор.	Катализатор	Насыпной вес в $г/см^3$	Удельная поверхность в $м^2/г$		Состав по данным рентгеновского фазового анализа *	
			исходная	после опытов	исходный катализатор	после разложения C_3H_7OH
1	NiO	0,75	24	38	NiO	NiO, $Ni(OH)_2$, Ni
2	NiS	0,90	6,4	—	β-NiS, γ-NiS	β-NiS, Ni_3S_2
3	NiSe	2,05	27	21	NiSe, NiO?	NiSe, NiO, $Ni(OH)_2$?
4	ZnO	0,50	38	—	ZnO	ZnO
5	ZnS	0,55	17	19	α-ZnS, β-ZnS, ZnO	α-ZnS, β-ZnS, ZnO
6	ZnSe	0,85	1,4	14	ZnSe	ZnSe, ZnO
7	Cr_2O_3	0,80	24	—	Cr_2O_3	Cr_2O_3
8	CrS	0,70	190	83	Рентгеноаморфный	Рентгеноаморфный
9	CrSe	1,1	38	—	»	»
10	NiO — ZnO	0,20	11	14	NiO, ZnO	NiO, ZnO
11	NiS — ZnS	0,22	15	43	Рентгеноаморфный	α-ZnS, β-ZnS, β-NiS
12	NiSe — ZnSe	0,35	21	13	NiSe, Ni_3Se_2,? ZnSe, ZnO	NiSe, NiO, ZnSe, ZnO, Ni_3Se_2?

* Вопросительные знаки поставлены у фаз, присутствие которых установлено не точно.

Во всех опытах объем катализатора составлял 10 *мл* при размере зерен 1,5×5*мм* и объемная скорость подачи изопропилового спирта была равна 0,6±0,02 час.$^{-1}$. Опытные данные приведены в табл. 2 в форме: а) степеней превращения, характеризуемых объемами (н. т. д.) компонентов газовой смеси, выделившимися из 1 *мл* спирта *, и б) рассчитанными на 1 *г* катализатора удельными активностями — числом миллилитров H_2 и C_3H_6, выделившимися на 1 *г* катализатора при пропускании 1 *мл* спирта. Ход изменения активности катализаторов с температурой представлен на фиг. 1—4. Скорость разложения спирта в течение каждого отдельного опыта была постоянной. Как уже указывалось выше, некоторые катализа-

* Так как объем катализаторов 10 *мл*, то удельная активность на единицу объема равна 0,1 этих величин.

торы меняли состав во время опытов, что было установлено определением фазового состава после всей серии опытов с каждым из катализаторов. Соответственно этому в опытах с NiSe даже при 245° конец каталитической трубки и стенки приемника покрылись через непродолжительное

Таблица 2

Опытные данные

Катализатор	Температура в °C	Количество газа, выделившегося из 1 *мл* спирта (н. т. д): всего	CO_2	C_3H_6	H_2	предельных углеводородов	Удельная активность
NiO	245	207,6	5,8	—	189	12,9	25,2
	295	240,7	13,7	1,7	136,8	87,1	18,5
	340	270,2	20,0	7,3	174,2	67,9	24,2
NiS	245	65,8	0,7	64,4	—	0,7	7,2
	295	271,4	3,0	252,3	4,6	11,2	28,6
	340	196,0	1,2	187,8	2,9	3,7	21,2
NiSe	245	Превращение не идет					
	295	31,8	0,2	9,1	19,8	2,8	1,4
	340	40,0	0,3	3,7	33,6	2,0	1,7
ZnO	245	Превращение не идет					
	295	128,1	0,4	3,7	120.5	3,5	24,8
	340	260,9	0,5	13,8	244,0	2,6	55,8
ZnS	245	Превращение не идет					
	295	124,1	—	89,2	33,4	1,5	22,4
	340	315,9	1,2	229,0	81,3	3,8	57,0
ZnSe	245	Превращение не идет					
	295	224,8	—	12,4	212,4	—	26,4
	340	299,3	1,2	19,8	278,3	—	35,2
Cr_2O_3	245	Превращение не идет					
	295	103,1	1,2	37,0	63,1	1,5	12,5
	340	208,5	0,2	104,3	102,7	1,2	26,0
CrS	245	25,7	0,5	14,0	8,4	2,7	3,2
	295	151,3	9,6	78,9	49,3	13,0	18,4
	340	247,1	8,4	162,4	56,1	20,0	31,2
CrSe	245	98,5	—	96,0	2,5	—	9,0
	295	228,2	—	214,5	6,8	6,8	20,0
	340	260,7	0,8	230,4	14,9	14,6	22,3
NiO — ZnO	245	56,7	0,6	—	55,7	0,4	27,8
	295	244,0	0,7	—	241,3	2,0	120,6
	340	261,6	2,1	5,8	247,4	5,0	126,6
NiS — ZnS	245	34,0	0,2	33,4	—	0.4	15,2
	295	276,4	1,4	271,2	—	2,8	123,0
	340	188,9	1,7	172,5	10,5	4,3	83,4
NiSe — ZnSe	245	Превращение не идет					
	295	76,8	1,2	73,0	1,1	1,1	21,2
	340	82,5	0,2	80,7	0,8	0,9	23,3

время красным налетом элементарного селена. Аналогичное явление наблюдалось и для ZnSe. При использовании сульфидных катализаторов вода в приемнике газообразных продуктов постепенно мутнела и начинала

опалесцировать вследствие появления в ней элементарной серы. Эти видимые изменения хорошо согласуются с данными фазового анализа (табл. 1).

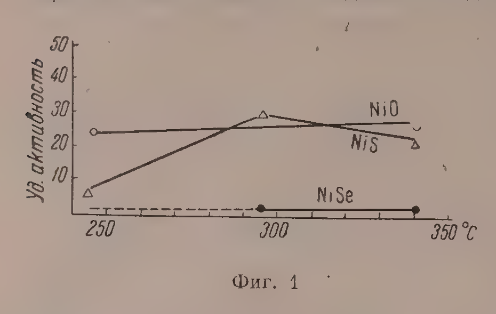
Обсуждение результатов опытов

В исследованных катализаторах можно было ожидать наличие следующих фаз: гексагональные ZnO (тип вюрцита, $a = 3{,}22$ Å; $c = 5{,}16$ Å; $c/a = 1{,}61$) и a-ZnS (вюрцит, $a = 3{,}84$ Å; $c = 6{,}28$ Å; $c/a = 1{,}64$); гранецентрированные кубические β-ZnS (сфалерит, $a = 5{,}34$ Å), ZnSe ($a = 5{,}66$ Å и NiO ($a = 4{,}17$ Å); аморфной α-NiS, гексагональный β-NiS ($a = 3{,}24$ Å $c = 5{,}30$ Å, $c/a = 1{,}55$), представляющий наиболее устойчивую форму сульфида никеля, и ромбоэдрической γ-NiS ($a = 9{,}61$ Å; $c = 3{,}45$ Å; $c/a = 0{,}32$). Сульфиды никеля связаны фазовым превращением $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$, самопроизвольно идущими при невысоких температурах. Далее, возможно было присутствие в катализаторах субсульфида никеля Ni_3S_2, ромбоэдрическая решетка которого очень мало отличается от кубической ($a = 4{,}04$ Å; $\alpha = 90{,}3°$) селенидов никеля [13], изоморфных сульфидам γ-NiSe ($a = 9{,}84$ Å; $c = 3{,}18$ Å; $c/a = 0{,}32$) и β-NiS ($a = 3{,}66$ Å; $c = 5{,}33$ Å; $c/a = 1{,}46$), соединения хрома — ромбоэдрическая окись ($a = 5{,}35$ Å; $\alpha = 54°58'$), гексагональные сульфид ($a = 3{,}44$ Å; $c = 5{,}67$ Å; $c/a = 1{,}65$) и селенид ($a = 3{,}59$ Å; $c = 5{,}80$ Å; $c/a = 1{,}62$). Не исключалось также образование гидроокисей, а в случае никелевых катализаторов после опытов также восстановленного до металла никеля. Как видно по данным табл. 1, многие катализаторы уже до опытов представляли многофазные системы. Отметим наиболее важные случаи изменения фазового состава, происшедшие во время опытов с катализаторами. Прежде всего следует указать на появление кристаллических фаз в первоначально аморфном катализаторе № 11 (табл. 1), что можно объяснить упорядочением частиц при температуре опытов; увеличение поверхности этого катализатора следует отнести за счет образования новых фаз — ZnO и NiO во время опытов. Далее, в никельсульфидном катализаторе № 2 в процессе опытов фаза γ-NiSe исчезла вследствие перехода в β-NiS и, кроме того, появился субсульфид Ni_3S_2; как видно на фиг. 1, эти изменения фазового состава сопровождались изменением активности при разложении спирта.

В ряде случаев (катализаторы № 2, 9, 12) в катализаторах после опытов обнаружены окиси, видимо образовавшиеся в результате гидролиза сульфидов и селенидов. В катализаторе № 1 после проведения на нем всей серии опытов обнаружено некоторое количество металлического никеля. Следует подчеркнуть, что в описанных выше случаях фазовые превращения носили объемный характер, поскольку соответствующие соединения обнаруживались рентгеноструктурным анализом. Исходя из этого, можно полагать, что и в других случаях подобные химические превращения в катализаторах также происходили, но локализовались на *поверхности*, и концентрации новых фаз были незначительными.

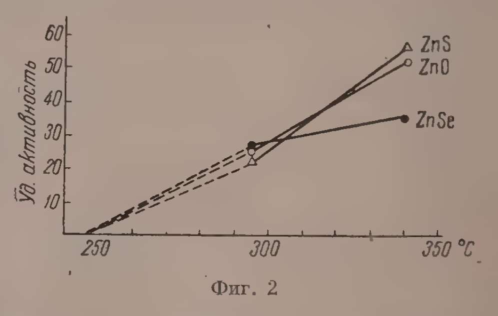
Таким образом, фазовый анализ показал, что исследованные сульфидные и селенидные катализаторы представляют мало стабильные системы, заметно изменяющиеся в условиях реакции разложения спирта. Из табл. 1 видно также, что катализаторы № 2, 3, 6, 7, 8 и 9 имели высокий насыпной вес. Катализаторы № 2 и 6 в исходном состоянии имели очень малую удельную поверхность. В процессе работы наиболее сильное спекание произошло у катализатора № 8, поверхность которого уменьшилась со 190 до 83 *м²/г*. Увеличение удельной поверхности имело место во время опытов у NiO, видимо вследствие появления новой фазы $Ni(OH)_2$, у ZnSe — в результате частичного образования ZnO, и у NiS — ZnS, для которого фазовый состав в исходном состоянии остался неизвестным из-за рентгеноаморфного состояния. В остальных случаях изменения удельной поверхности во время опытов были незначительными.

На фиг. 1—4 представлен ход изменения с температурой суммарной удельной активности (ср. табл. 2; удельную активность для каждой из реакций легко найти из этих данных и данных табл. 3), характеризующей степень превращения спирта в обоих направлениях. В наших опытах удельная активность уменьшилась в ряду O>S>Se-производных, несмотря на то, что NiS имел меньшую удельную поверхность, чем окись и селенид, удельные поверхности которых были практически одинаковыми. Цинковые катализаторы при 245° оказались неактивными, при 295° они расположились по активности в ряд ZnSe>ZnO≈ZnS а при 340° в ряд — S>O>Se, причем селенид имел ничтожно малую удельную поверхность. Отметим, кстати, что наш кристаллический цинксульфидный катализатор отличается по активности и фазовому составу от аналогичного катализатора, полученного мокрым путем [19], в особенности — по фазовому составу после опытов. Для хромовых катализаторов порядок расположения по активности Se>S>O при 245° и 295° изменился при 345° в порядок Se>S≈O; следует отметить, что величина удельной поверхности селенида была в 1,5 раза больше, чем в случае окиси. Смешанные Ni — Zn-катализаторы по удельной активности образовали такой же ряд, как никелевые (O>S>Se); из этого следует, что свойства этих катализаторов скорее определялись соединениями никеля, чем цинка.



Фиг. 1

В качестве второй характеристики катализаторов в табл. 3 приведены величины коэффициентов избирательности действия, выраженные в виде $\frac{H_2}{H_2 + C_3H_6}$, т. е. как степень дегидрогенизации в сумме обеих реакций. Из этих данных видно, что, тогда как смешанный окисный катализатор № 10 был нацело дегидрирующим, сульфидный и селенидный контакты 11 и 12 оказались исключительно дегидратирующими. Точно так же сульфид никеля по избирательности действия резко отличается от окиси и селенида: последние два катализатора были преимущественно дегидрирующими, а сульфид — почти нацело дегидратирующим. Так же, но несколько



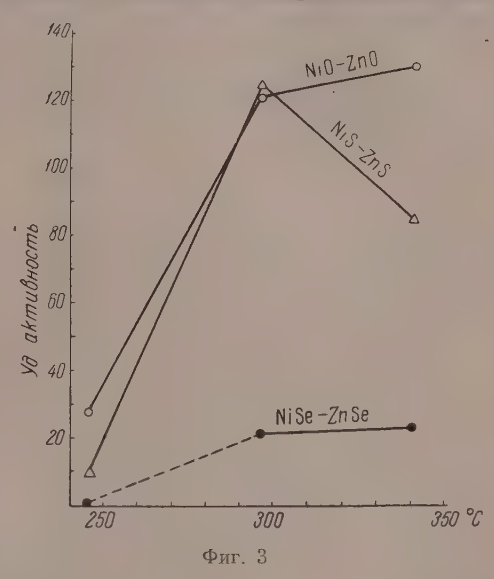
Фиг. 2

Таблица 3

Коэффициенты избирательности действия катализаторов

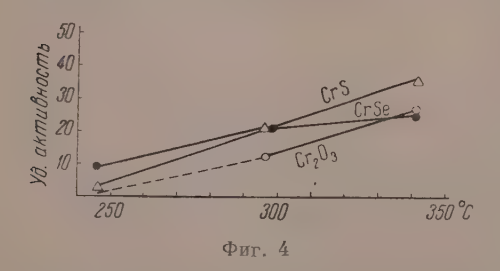
Температура в °C	Ni			Zn			Ni — Zn			Cr		
	O	S	Se	O	S	Se	O	S	Se	O	S	Se
245	1	0,02	—	—	—	—	1,0	0	—	—	0,38	0,03
295	0,99	0,015	0,69	0,97	0,27	0,95	1,0	0	0,02	0,63	0,38	0,03
340	0,96	0,006	0,90	0,95	0,26	0,93	0,98	0	0,01	0,50	0,26	0,06

менее, резко отличался от селенида и окиси сульфид цинка. Трудно предположить, чтобы это отличие сульфидов было обусловленно заменой O в соответствующих соединениях атомами S или Se, так как все эти неметаллы относятся к одной группе периодической системы и с каждым из исследованных металлов образуют подобные по химическим свойствам, а в ряде случаев — даже изоморфные соединения. Резкое изменение избирательности действия в описанных случаях следует скорее отнести за счет освобождения H_2S при изменении фазового состава катализаторов (образование Ni_3S_2 из NiS и ZnO из ZnS; см. табл. 1 — фазовый состав после опытов). Выделяющийся H_2S, видимо находится в активном состоянии и, будучи кислотой, т. е. катализатором дегидратации по ионному механизму, изменяет соотношение скоростей параллельных реакций в пользу дегидратации (влияние адсорбированных кислот на избирательность действия описано в работе [20]).



Фиг. 3

Аналогичное объяснение напрашивается и для избирательности действия NiS — ZnS и NiSe — ZnSe. Однако в случае хромовых катализаторов подобного объяснения уже недостаточно, так как оно не подтверждается изменением фазового состава, не определимого из-за аморфной структуры селенида и сульфида во время опытов, и, кроме того, потому, что величина коэффициента избирательности закономерно изменяется во всем ряду, уменьшаясь в порядке O>S>Se при всех температурах опытов. Далее, в избирательности действия сульфида и селенида имеется большая разница — селенид более дегидратирующий, чем сульфид, чего не наблюдалось в описанных выше случаях. Мы полагаем, что наблюдаемые различия в избирательности действия хромовых катализаторов, а отчасти и других катализаторов, обсуждавшихся выше, связаны также с различиями в межатомных расстояниях в решетках названных O-, S-, Se-соединений, и с расположением молекулы спирта на этих решетках, т. е. со структурным фактором. К этому вопросу мы вернемся в следующем сообщении, посвященном реакциям гидрирования на этих же катализаторах.



Фиг. 4

При обсуждении причин изменения избирательности действия сульфидов, а в некоторых случаях и селенидов, следует взвесить возможное влияние сероводорода (селеноводорода), адсорбированного при осернении гидроокиси или переводе ее в селенид. Поскольку катализаторы не имели запаха, количество H_2S, адсорбированного на них, несомненно было малым. При нагревании катализаторов до температуры опытов и при пропускании спирта серводород должен быстро вытесняться с поверхности. Поэтому адсорбированный H_2S может влиять только

в течение непродолжительного времени, т. е. в начале опыта, а не в целой их серии. Сероводород же, образующийся при описанных выше фазовых превращениях, выделяется в течение длительного времени. Именно поэтому мы и считаем одной из главных причин изменения избирательности действия в обсужденных выше случаях процесс изменения фазового состава.

В заключение сопоставим активности в каждой из групп исследованных катализаторов — в группе окисей, в группе сульфидов и в группе селенидов. При 245 и 295° из окисных катализаторов наиболее активны NiO — ZnO и NiO, а при повышении температуры до 340° разложение спирта идет примерно одинаково на всех исследованных окисях. Все сульфиды металлов при 245° оказались мало активными, а ZnS — совсем неактивным; повышение температуры до 295° приводит к резкому увеличению активности по ряду NiS — ZnS > NiS > CrS > ZnS, а дальнейшее ее повышение до 340° ведет к увеличению активности последних двух и уменьшению активности первых двух катализаторов. Из селенидов исследованных металлов наиболее активными оказались селениды хрома и цинка, меньшую активность проявил смешанный катализатор и мало активным был селенид никеля.

ВЫВОДЫ

1. Получены данные по активности окисей, сульфидов и селенидов никеля, цинка и хрома, а также соответствующих смешанных Ni — Zn-катализаторов в реакции разложения абсолютного изопропилового спирта.

Определены изменения фазового состава этих катализаторов и величин их удельных поверхностей в условиях опытов.

2. Показано, что в условиях реакции разложения спирта сульфидные и селенидные катализаторы представляют неустойчивые системы. Так, NiS при этом претерпевает фазовое превращение в Ni_3S_2 с выделением H_2S, а ZnS — фазовое превращение в ZnO (гидролиз).

3. Найдено, что сопровождающее фазовые превращения выделение H_2S (или H_2Se) приводит к резкому изменению избирательности действия катализаторов (из дегидрирующих они становятся дегидратирующими). Наряду с этим изменение избрательности в рядах O-, S- и Se-производных металлов зависит и от межатомных расстояний в кристаллических решетках этих веществ, что особенно ясно проявилось у хромовых катализаторов.

4. По активности при разложении абсолютного изопропилового спирта O-, S- и Se-производные металлов располагаются в следующем порядке: NiO > NiS > NiSe; ZnS > ZnO > ZnSe (340°); CrS > CrSe > Cr_2O_3. Смешанные Ni — Zn-катализаторы образовали такой же ряд по активности, как никелевые катализаторы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Киркпатрик, Сб. «Катализ в органической химии», перев. под ред. А. М. Рубинштейна, ИЛ, 1953, 306.
2. А. М. Рубинштейн, Усп. хим. **21**, № 11, 1333 (1952).
3. H. Fonzes-Diacon, C. r. **130**, 832, 1710 (1900); **131**, 556, 895, 939, 1147, 1207 (1901).
4. L. Moser, K. Earth, Z. anorg. Chem. **118**, 269 (1921).
5. J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise of Inorganic Chemistry **10**, 1935, стр. 827, 836, 841.
6. L. Moser, K. Athynsky, Monatsh. **45**, 235 (1925).
7. L. Moser, E. Doctor, Z. anorg. Chem. **118**, 284 (1921).
8. A. Tibbals, J. Am. Chem. Soc., **31** (1909).

9. H. Moissan, C. r. **90**, 819 (1880).
10. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелко кристаллических и аморфных тел. Гостехиздат, М., 1952, стр. 417; J. D. Hannawalt с сотр., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **10**, № 9, 473 (1938).
11. H. Willems, Physica **7**, 203 (1927).
12. N. H. Kolkmeyer, Trans. Faraday Soc., **25**, 392 (1928).
13. G. R. Levi, A. Baroni, Z. Krist. **92**, 210 (1935).
14. A. Westgren, Z. anorg. Chem. **239**, 82 (1938).
15. W. F. de Yong, H. W. Willems, Physica **7**, 74 (1927).
16. W. F. de Jong, H. W. Willems, Z. anorg. Chem. **170**, 241 (1928).
17. S. Tengner, Z. phys. Chem. **339**, 126 (1938).
18. W. Sachariasen, Z. phys. Chem. **124**, 436 (1926).
19. И. Г. Исмаиладзе, Тр. Всес. совещ. по химии и переработке нефти (18—24.IX 1951), Баку, Изд. АН АзССР, 1953, стр. 90.
20. Г. М. Жаброва, Л. Н. Куцева и С. З. Рогинский, ДАН 94, 73 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 5

А. М. РУБИНШТЕЙН, А. А. ДУЛОВ, | С. Г. КУЛИКОВ | и Н. А. ПРИБЫТКОВА

ОБ АКТИВНОСТИ ОКИСЕЙ, СУЛЬФИДОВ И СЕЛЕНИДОВ Ni, Cr и Zn В РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА И ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ДИОЛЕФИНА В ОЛЕФИН

В предыдущей статье [1] изложены результаты исследования окисей, сульфидов и селенидов Ni, Cr, Zn и Zn — Ni в реакции разложения абсолютного изопропилового спирта, а также описаны способы получения этих катализаторов, их физические свойства и фазовый состав. Помимо названной выше реакции мы изучали активность этих катализаторов в реакциях избирательного гидрирования одной двойной связи диолефина: $C_4H_6 + H_2 \rightarrow C_4H_8$, а также восстановления нитробензола в анилин в паровой фазе: $C_6H_5NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$. Описание этого исследования и обсуждение его результатов, наряду с данными, полученными по разложению изопропилового спирта, и представляет предмет настоящей статьи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из литературных данных по никель-сульфидным катализаторам [2] известно, что избранные нами реакции гидрирования и восстановления хорошо идут под повышенным давлением и что они осуществимы также и при обыкновенном давлении. Поэтому, проводя опыты при обыкновенном давлении, мы применяли для получения достаточной глубины превращения небольшие объемные скорости подачи реагентов на катализатор. Опыты проводились на отдельных, свежих порциях катализаторов, описанных и охарактеризованных в предыдущем сообщении [1]. Определение рентгеноструктурным методом фазового состава катализаторов как после реакций гидрирования, так и после восстановления дало для всех них, кроме NiO и селенида хрома, такие же результаты, какие были получены после разложения на них изопропилового спирта. Отличия фазового состава NiO катализаторов в настоящей работе после гидрирования или восстановления заключалось в том, что в них не было обнаружено кристаллических фаз $Ni(OH)_2$ и металлического Ni, образовывавшихся при разложении изопропилового спирта. В селениде хрома после опытов по гидрированию C_4H_6 обнаружились кристаллические фазы Cr_2O_3 и CrSe, хотя исходный катализатор и его порции после разложения спирта и восстановления нитробензола были рентгеноаморфными.

Каталитическое восстановление нитробензола

Все катализаторы испытывались в одинаковых условиях. 5 *мл* катализатора помещались в V-образный кварцевый реактор [3], через который при нагревании в вертикальной блочной электропечи (температура которой регулировалась электронным регулятором) равномерно пропускался нитробензол со скоростью 0,04 *л/мин* (объемная скорость 0,24 $час^{-1}$; подача производилась при помощи откалиброванного автоматического датчика) и очищенный от следов влаги и кислорода водород в количестве 15 *мл* (н. т. д.) в минуту, т. е. с избытком в 11—12 мол. %. Каждый ка-

тализатор исследовался при трех температурах — 220, 260 и 300°, после чего проводился контрольный опыт при 260°. В некоторых случаях ставились дополнительные опыты в промежуточных областях, а с ZnO — даже при более высокой температуре. Температура в центре слоя катализатора измерялась при помощи термопары.

Содержание анилина в продукте реакции определялось путем титрования подкисленного катализата раствором нитрита натрия [4]. Активность катализаторов оценивалась по степени превращения нитробензола в анилин (табл.1), а также в форме удельной активности (степени превращения в процентах, отнесенной к 1 *г* катализатора, табл. 2); удельная активность на единицу объема может быть найдена из данных табл. 1 делением на 5 (объем катализатора в миллилитрах).

Таблица 1

Степень превращения нитробензола в анилин *

Температура в °C	Степень превращения в %								
	NiO	NiS	NiSe	NiO — ZnO	NiS — ZnS	NiSe — ZnSe	Cr_2O_3	CrS	CrSe
220	1,5	13,6	2,4	0	0	0	1,1	2,2	5,1
240	3,7	25,4	—	—	—	—	—	—	—
260	7,3	27,1	12,6	0	3,8	0	2,3	2,2	7,0
280	24,2	—	—	—	—	—	—	—	—
300	47,5	20,3	7,7	2,0	5,6	4,4	4,6	3,5	14,0
240 повт.	6,6	10,1	—	—	—	—	—	—	—
260 »	—	—	2,3	0	2,4	3,2	2,2	2,2	6,3

* Соединения цинка в таблицу не включены, так как при 220—300° они оказались совершенно неактивными, за исключением ZnSe, давшего при 300° 1,9% превращения. При 350° на ZnO превращение составило всего лишь 1,2%.

Таблица 2

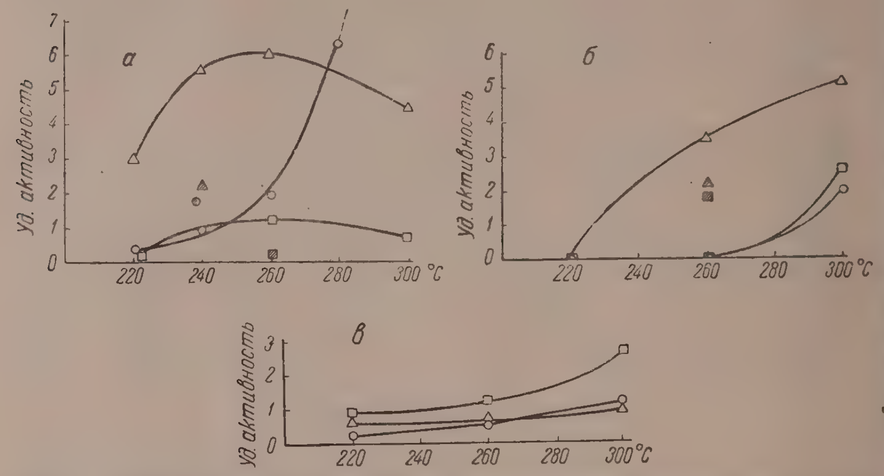
Удельная активность катализаторов при восстановлении нитробензола *

Температура в °C	Удельная активность								
	NiO	NiS	NiSe	NiO — ZnO	NiS — ZnS	NiSe — ZnSe	Cr_2O_3	CrS	CrSe
220	0,40	3,02	0,23	0	0	0	0,27	0,63	0,93
240	0,99	5,65	—	—	—	—	—	—	—
260	1,95	6,10	1,23	0	3,45	0	0,57	0,63	1,27
280	6,45	—	—	—	—	—	—	—	—
300	12,65	4,50	0,75	2,0	5,10	2,51	1,15	1,0	2,67
240 повтор.	1,76	2,25	—	—	—	—	—	—	—
260 »	—	—	0,22	0	2,18	1,77	0,55	0,63	1,14

* О производных цинка см. примечание к табл. 1

При рассмотрении табл. 1 и 2 следует отметить хорошую воспроизводимость результатов, полученную с хромовыми катализаторами. Повторный опыт при 260° был проведен после опыта при 300°. В общем удовлетворительная воспроизводимость опытов наблюдалась у смешанных Ni — Zn-катализаторов и NiO, а у NiS и NiSe она была плохая (понижение активности в повторном опыте), повидимому, в связи с изменением фазового состава этих катализаторов [1].

Из опытных данных следует, что производные металлов, входящие в состав катализаторов, можно расположить в следующий ряд в порядке уменьшающийся активности: Ni>Cr>Zn. Изменение удельной активности с температурой представлено для всех катализаторов, за исключением цинковых, на фиг. 1 (*а*, *б*, *в*). В смешанных катализаторах добавка соединений цинка к соединениям никеля приводит к значительному уменьшению активности по сравнению с несмешанными никелевыми катализаторами: в данных условиях соединения цинка представляют инертные носители.



Фиг. 1. Зависимость удельной активности катализаторов от температуры: *а* — никелевых; *б* — никельцинковых; *в* — хромовых (○ — окислы; △ — сульфиды; □ — селениды; черные значки относятся к повторным опытам)

Производные никеля в порядке уменьшения активности расположились следующим образом: S>Se>O. При этом важно отметить, что NiS имел удельную поверхность (6,4 *м²/г*), значительно меньшую, чем NiO (24 *м²/г*) и NiSe (27 *м²/г*). Ход изменения активности с температурой показывает, что при повышении температуры селенид и сульфид никеля становятся менее активными, а NiO, наоборот, сильно увеличивает активность (вероятно, за счет идущего на поверхности частичного восстановления никеля до металла, хотя он и не обнаружен в виде кристаллической фазы). Уменьшение активности сульфида и селинида может быть обусловлено двумя причинами: 1) частичным окислением их нитробензолом, не исключающимся при сравнительно небольшом избытке водорода в системе и приводящим к образованию окисла или сульфида; 2) переходом NiS и NiSe в Ni_3S_2 и Ni_3Se_2.

У смешанных Ni — Zn-катализаторов сохраняется тот же порядок расположения по активности, что и у чистых никелевых. Хромовые катализаторы по активности образуют ряд Se>S≈O, причем их удельные поверхности соответственно равны 38, 190 и 25 *м²/г*. Несмотря на это сульфид и окись показывают приблизительно одинаковую активность, меньшую чем селенид.

Избирательная гидрогенизация бутадиена в бутилен

Газовая смесь, состоящая из 75% электролитического водорода и 25% бутадиена, поступала из газометра через осушительную колонку, наполненную твердым NaOH, в реактор с 5 *мл* катализатора, находившийся

в вертикальной блочной электропечи, температура которой регулировалась контактным гальванометром. Опыты проводились в температурном интервале 200—300° в течение 1—2 час. при объемных скоростях 5 и 10 час $^{-1}$. Газообразные продукты реакции собирались в газометре над насыщенным раствором NaCl. Объемы газа приводили к н. т. д.; количества бутадиена в исходной смеси и полученном после реакции газе определяли с точностью до 0,5% в приборе Бушмарина поглощением малеиновым ангидридом. В полученном газе определяли также количество олефинов и диолефинов поглощением раствором сернокислой ртути и бутана — сожжением над окисью меди в приборе ГИАП. Степень превращения бутадиена рассчитывалась по разности между введенным в реакцию и непрореагировавшим бутадиеном. Опытные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Степень превращения бутадиена в бутилен и удельная активность катализаторов

Смесь H_2 и C_4H_6 4 : 1.

А. Объемная скорость 5 час$^{-1}$; Б. Объемная скорость 10 час$^{-1}$

Катализатор	Температура в °C	Пропущено C_4H_6 в *мл* (н. т. д.) *a*	Не прореагировало C_4H_6 в *мл* (н. т. д.) *б*	Степень превращения $100\frac{a-б}{a}$ в %	Удельная активность
А. NiO	200	178	138	22	5,7
NiO	225	178	19	90	23
NiO	250	232	Нет	100*	25,8 *
NiO — ZnO	250	176	94	47	47
NiO — ZnO	300	194	32	84	84
NiS	200	482	229	53	11,8
NiS	225	441	38	91	20
NiS	250	492	59	88	19,6
NiS	250	406	118	71	15,8
NiS	250	421	180	57	12,6
ZnS	250	223	182	18	6,7
ZnS	300	502	473	6	2,2
NiS — ZnS	250	245	157	36	32,5
NiS — ZnS	300	334	111	70	64
CrS	250	259	109	58	16,6
NiSe	250	221	27	88	8,8
NiSe	200	241	96	60	6
NiSe — ZnSe	250	239	115	52	31
ZnSe	250	217	187	14	3,3
ZnSe	300	326	269	14	3,3
CrSe	250	378	14	96	17,3
Б. NiO	200	177	143	20	5,2
NiO — ZnO	250	177	153	14	14
NiS	250	173	50	71	15,8
NiS — ZnS	300	314	149	53	48
NiSe	250	221	32	85	8,5
NiSe	200	181	107	41	4,1
NiSe — ZnSe	250	239	188	22	12,8
CrS	250	239	144	40	11,4
CrSe	250	396	44	90	16,4

* В продукте реакции содержалось 60 *мл* бутана, что соответствовало 25% исходного бутадиена.

Следует отметить, что NiO при 250° дает значительную степень превращения бутадиена в бутан, тогда как при 225° бутан еще не образуется

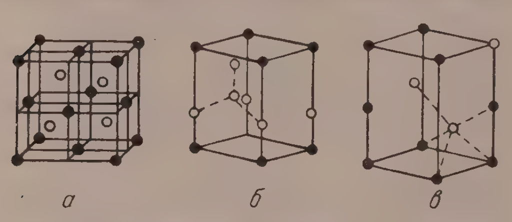
в заметных количествах и гидрирование идет избирательно с образованием бутилена. Три подряд проведенных опыта с одной загрузкой NiS при 250° показали, что активность катализатора заметно меняется во времени: степень превращения уменьшилась от 88% в первом опыте до 57% — в третьем опыте. Сопоставляя этот результат с изменением фазового состава катализатора, можно сделать вывод, что уменьшение активности связано с накоплением Ni_3S_2 в катализаторе.

Как и в реакции восстановления нитробензола, цинковые катализаторы имели при гидрировании двойной связи очень малую активность. Активность хромовых катализаторов оказалась высокой. Сопоставление данных, полученных при объемных скоростях 5 и 10 час $^{-1}$, показывает, что для CrSe (250°), NiO (200°), NiS и NiSe (250°) указанное увеличение объемной скорости очень мало сказывается на степени превращения. По удельной активности в реакции гидрирования бутадиена в бутилен O-, S- и Se-производные металлов располагаются в ряды Ni > Cr > Zn, т. е. аналогично тому, как при восстановлении нитробензола и разложении изопропилового спирта [1]. По удельной активности в реакции гидрирования C_4H_6 (табл. 3) соединения никеля располагаются в ряд NiS > NiSe > NiO (за исключением NiO при одной температуре — 250°, когда гидрирования идет уже не избирательно и образуется много C_4H_{10}).

Смешанный Ni — Zn-сульфидный катализатор также более активен, чем селенидный: активность этих катализаторов явно определяется соединениями никеля. Селенид хрома активнее сульфида, что в особенности ясно видно по отношению их удельных активностей при 250° и объемной скорости 10 час$^{-1}$.

Обсуждение результатов

Выше мы уже сопоставили активности исследованных катализаторов в реакциях восстановления нитробензола и гидрирования диолефина; для разложения i-C_3H_7OH это было сделано в работе [1]. Следует лишь подчеркнуть, что в связи с тем, что фазовый состав катализаторов во время опытов изменялся, мы подходили к оценке сравнительной активности с осторожностью и опирались главным образом на данные по начальной активности, как на более надежные потому, что в первых, к тому же непродолжительных, опытах фазовые превращения не могли еще зайти далеко и оказать сильное влияние. Можно отметить, что во всех наших опытах активность уменьшалась при переходе от соединений металлов VIII группы к соединениям металлов II группы периодической системы, а также, что порядок расположения O-, S- и Se-производных каждого из металлов в реакциях гидрирования и восстановления оказался одинаковым. Некоторые отклонения, наблюдавшиеся при разложении спирта [1], видимо, были обусловлены тем, что в этом случае шли реакции другого типа — дегидратация и дегидрогенизация.

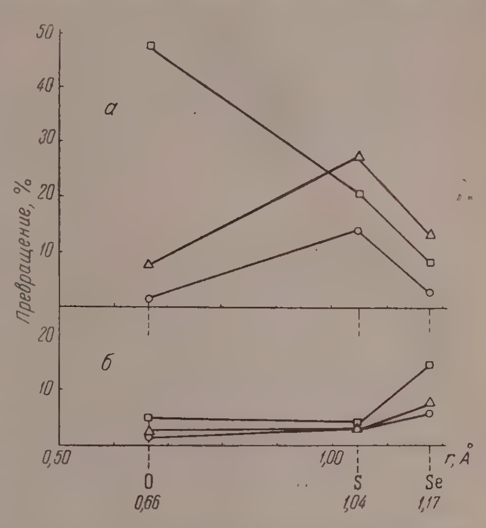


Фиг. 2. Элементарные ячейки: *а* — сфалерит; *б* — вюрцит; *в* — арсенид никеля

Для сопоставления активности со структурой катализаторов важно, что исследованные нами сульфиды и селениды представляют координационные структуры с гомеополярной (α- и β-ZnS) или металлической связью (NiS, NiSe и др.). В кристаллах сфалерита (фиг. 2, *а*) и вюрцита (фиг. 2, *б*) координация Zn относительно S и Se относительно Zn четверная. Сульфиды и селениды никеля и хрома относятся к типу арсенида

никеля (фиг. 2, *в*) с координационными числами Ме относительно S (или Se) и S (или Se) относительно Ме, равными 6 [5].

Поскольку металл в каждом из исследованных рядов соединений один и тот же, казалось естественным сопоставить активности с ковалентными радиусами неметаллов (О — 0,66, S — 1,04 и Se — 1,17 Å [5]), считая ковалентный радиус металла постоянным. Это и сделано на фиг. 3 для восстановления нитробензола на никелевых и хромовых катализаторах. Отметим, что хотя глубины превращений и невелики, порядок расположения О-, S- и Se-производных металлов не может носить случайный характер, так как он сохраняется при всех температурах опытов и, кроме того, одинаков для никелевых и смешанных Ni — Zn-катализаторов. В ряду производных никеля высшей активностью обладал сульфид, а в ряду производных хрома — селенид, хотя, казалось бы, закономерность изменения активности в обоих рядах должна была бы быть одинаковой. Однако противоречие здесь только кажущиеся: в самом деле, связанный шестью парами электронов в вершинах октаэдра двухвалентный никель имеет ковалентный атомный радиус 1,39 Å [6];



Фиг. 3. Зависимость активности катализаторов от ковалентного радиуса неметалла: *а* — никелевых; *б* — хромовых при: ○ — 220°; △ — 260°; □ — 300°

в аналогичных условиях хром имеет ковалентный атомный радиус 1,22 Å (экстраполяция данных [7] к шестерной координации). Таким образом, в обсуждаемых соединениях величина атомного радиуса Ni превышает величину атомного радиуса Cr на 0,17 Å, что весьма мало отличается от величины, на которую ковалентный радиус Se превышает радиус S.

Таким образом, разности радиусов металлов и радиусов неметаллов взаимно компенсируются и расстояние Ni — S в решетке последнего равно расстоянию Cr — Se в решетке селенида хрома. Следовательно, в обоих рядах производных, изображенных на фиг. 3, высшая активность приходится на вещества с одним и тем же межатомным расстоянием Ме — X, равным 2,40 — 2,43 Å, что весьма наглядно вновь подтверждает принцип структурного соответствия мультиплетной теории катализа [8]. Различие химической природы соединения металла при этом сказывается не на относительной (в ряду О-, S- и Se-производных) активности, а на величине активности, т. е. на глубине превращения.

Как уже было сказано, последняя в случае соединений никеля больше, чем в случае хрома.

Только что изложенный вывод о роли структурного фактора подтверждается и результатами, полученными при гидрировании одной двойной связи бутадиена: NiS активнее NiSe, а CrSe активнее CrS. Это и неудивительно, поскольку различие в величинах межатомных расстояний C = C (1,33 Å) и N = O (1,21 Å [9] невелико. Структурный фактор (т. е. соотношение межатомных расстояний в реагирующей молекуле и на поверхности катализатора) должен быть приблизительно одинаковым для обеих реакций. О влиянии структурного фактора позволяет сделать вывод и следующее сопоставление результатов (для i-C_3H_7OH — количество H_2 и C_3H_6 в миллилитрах на 1 *мл* спирта на 10 *мл* катализатора; для

двух других реакций — степень превращения в процентах), полученных на сульфидных катализаторах для трех исследований реакций:

t	NiS	CrS	ZnS	NiS — ZnS
Разложение i-C_3H_7OH, 245°	64,4	22,4	0	3,6
Разложение i-C_3H_7OH, 295°	256,9	128,2	122,6	270
Восстановление $C_6H_5NO_2$, 300° . . .	20,3	3,5	0	5,6
Гидрирование C_4H_6, 250° объемная скорость 5 час$^{-1}$	87,5	48,4	16,1	39,0
Постоянные кристалл. решеток в Å				
a	3,42	3,44	3,84	—
c	5,30	5,67	6,28	—

В приведенных данных ясно виден параллелизм между активностью и характеристиками кристаллических решеток: наиболее благоприятны для расположения реагирующей молекулы на поверхности межатомные расстояния в решетке NiS, наименее — в решетке ZnS. По мере увеличения параметров решетки активность катализаторов уменьшается. Естественно, что это можно отнести за счет геометрии поверхности, только считая ее производной химической природы катализаторов.

В связи с только что изложенными соображениями целесообразно рассмотреть влияние структурного фактора на избирательность действия при разложении спирта [1]. Так как O-, S- и Se-производные принадлежат к одной группе периодической системы и их исследованные нами соединения изоморфны за исключением кубической NiO, то различия в ориентации молекул спирта на поверхности группой CHOH для дегидрогенизации и группой CH_3CHOH — для дегидратации должны определяться главным образом межатомными расстояниями на поверхности катализатора, от которых зависит возможность того или иного расположения реагирующей молекулы. Энергетические же различия должны приводить к различным скоростям превращения в данном направлении. В нашем случае в каждом ряду расстояние Me — X увеличивается от O- к Se-производным металла. Как установлено в работе [1], коэффициенты избирательности Cr_2O_3 0,63, CrS 0,39 и CrSe 0,03, т. е. дегидратация усиливается с увеличением межатомных расстояний на поверхности катализатора. Это же имело место у цинковых катализаторов, а также у никелевых, хотя в последнем случае значительное влияние на процесс оказывало и выделение H_2S при переходе NiS в Ni_3S_2. Полученные результаты хорошо согласуются с ранее сделанными на MgO [10], TiO_2 [11], Nb_2O_5 и Ta_2O_5 [12] наблюдениями о влиянии межатомных расстояний на избирательность действия и теоретическими соображениями по этому вопросу [10 — 11].

Из того, что в исследованных нами случаях налицо влияние геометрического фактора, можно сделать вывод, что реакции идут по дублетному механизму не только на окисях, но и на сульфидах и селенидах. То обстоятельство, что активность стоит в прямой связи с межатомным расстоянием металл — неметалл на поверхности, позволяет считать, что атомы неметалла входят в состав активного центра и участвуют в образовании мультиплетного комплекса.

ВЫВОДЫ

1. Получены данные по сравнительной активности окисей, сульфидов и селенидов Ni, Zn и Cr, а также смешанных Ni—Zn-катализаторов в реакциях восстановления нитробензола в анилин и избирательного гидрирования одной двойной связи диолефина.

2. Найдено, что в обеих реакциях активность падает в ряду Ni > Cr > > Zn, т. е. от соединений металла 8-й к соединениям металла 2-й группы периодической системы. Цинковые катализаторы оказались в условиях опытов мало активными, никелевые катализаторы расположились по удельной активности в ряд NiS > NiSe > NiO, а у хромовых катализаторов сульфидный оказался менее активным, чем селенидный.

3. Рассмотрена связь активности с фазовым составом и структурой применявшихся катализаторов и показано, что наблюдающиеся изменения активности и избирательности действия при переходе от O- к S- и Se- производным хорошо объясняются на основе принципа структурного соответствия мультиплетной теории катализа, который вновь подтверждается полученными данными.

4. Высказано предположение об участии атомов неметалла в образовании дублетов и мультиплетного комплекса на поверхности катализаторов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2 VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов и Б. А. Захаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 586.
2. В. Киркпатрик, Сб. «Катализ в органической химии», перев. под ред. А. М. Рубинштейна, ИЛ, М., 1953, стр. 306.
3. Д. Н. Васкевич, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 325.
4. Г. Мейер, Анализ и определение строения органических веществ, Госхимиздат, М., 1935, стр. 503.
5. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, Гостехиздат, М., 1950, стр. 503.
6. Справочник по рентгеноструктурному анализу, Гостехиздат, М., 1940, стр. 282.
7. Там же, стр. 283.
8. А. А. Баландин, Юбил. сб. 30-летия Великой Октябрьской социалистической революции, ч. 1, Изд. АН СССР, М., 1947, стр. 637.
9. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Гостехиздат, М., 1955, стр. 9.
10. А. М. Рубинштейн и Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, ОХН **1945**, 509.
11. А. М. Рубинштейн и С. Г. Куликов, Изв. АН СССР, ОХН **1950**, 84.
12. А. А. Баландин и Н. П. Егорова, ДАН **57**, 255 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

Е. Д. КАВЕРЗНЕВА и С. А. КИСТЬ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

СООБЩЕНИЕ 11. К ВОПРОСУ О ПРИЧИНАХ ХИМИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗ, ОКИСЛЕННЫХ ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

Хорошо известно, что целлюлозные материалы при действии влаги, света и ряда химических реагентов подвергаются окислительным превращениям, приводящим к снижению их механических свойств и химической устойчивости. Окисление целлюлозы двуокисью азота связано с особенно резким изменением ее свойств, что до сих пор не находило объяснения в химических превращениях, вызванных окислением. Для окисленных препаратов характерны сравнительно быстрая потеря механических свойств при хранении и легкость, с которой они распадаются в водной щелочной среде, несмотря на волокнистое строение, почти не отличающееся по виду от необработанной целлюлозы. Оба явления указывают на идущий распад цепи макромолекул под влиянием образовавшихся при окислении новых функциональных групп. В настоящей работе сделана попытка связать неустойчивость этих оксицеллюлоз с особенностями их химического строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предыдущими нашими работами [1] было показано, что при окислении NO_2 в целлюлозе происходит образование не только карбоксильных, но и кетонных групп. В качестве промежуточных соединений образуются нитроэфиры, которые затем подвергаются окислительному омылению. Некоторое количество кетонных групп окисляется дальше с разрывом C—C-связи в пирановом кольце и переходом в неуроновые карбоксилы. Образования альдегидных групп и группировок углекислых эфиров практически не происходит; перекисных соединений нами обнаружено не было. Происходящие реакции можно изобразить следующей схемой:

Содержание отдельных функциональных групп изменяется по мере окисления очень значительно. Табл. 1 содержит анализ нескольких свежеприготовленных препаратов оксицеллюлоз различной глубины окисления.

Для окисления двуокисью азота характерно высокое содержание новых функциональных групп в окисленной целлюлозе. Этому способствует про-

текание реакции в атмосфере газа в отсутствие гидролитических процессов. Выход оксицеллюлозы при окислении NO_2 близок к теоретическому (105—115% от исходного веса), в то время как при окислении гипохлоритом или другим окислителем в водной среде выход оксицеллюлозы по

Таблица 1

Состав функциональных групп в оксицеллюлозах, окисленных двуокисью азота

№ препарата	Содержание в %				
	COOH-групп	общих карбонильных групп	альдегидных групп	кетонных групп	N
33	7,5	1,02	0,02	1,00	0,37
34	9,9	3,04	0,01	3,03	0,43
1 серия	17,2	3,28	0,04	3,24	0,20
2 серия	16,8	2,62	0,07	2,55	0,18

мере увеличения продолжительности окисления неуклонно падает. Ниже приведена сравнительная табл. 2 содержания функциональных групп в оксицеллюлозах, полученных действием различных окислителей.

Таблица 2

Содержание функциональных групп в оксицеллюлозах, полученных при действии различных окислителей

Окислитель и условия окисления	Количество эквив. на 100 глюкозных остатков			$\frac{\text{Кетон}}{\text{COOH}}$ %	$\frac{\text{Альдегид}}{\text{COOH}}$ %
	COOH	кетон. групп	альдегид. групп		
NO_2					
5 час., 1 *мол* NO_2 на глюкозный остаток, 22°	7	0,64	0,23	9	3
96 час., 4 *мол* NO_2,22°	44	15,5	0,23	35,2	0,55
120 час., 6 *мол* NO_2, 20° . . .	66	19,9	0,24	30,2	0,4
NaClO					
0,23 *N*, 25°, 24 час. pH 3,1 .	1,66	0,5	1,68	30	101
0,04 *N*, 20°, 20 сут., pH 11 .	1,47	1,0	0,17	70	11,6
H_2O_2					
1,5 *N*, 40°, 5 час. pH 4 . . .	1,15	0,64	1,39	56	121
1,5 *N*, 40°, 110 час. 0,05 N NaOH	1,12	0,34	0,61	30	54

Из табл. 2 следует, что, несмотря на интенсивное окисление NaClO и H_2O_2, количество карбоксильных и кетонных групп в полученных оксицеллюлозах было во много раз ниже, чем при окислении NO_2. Процентное соотношение кетонных групп после окисления NO_2 по сравнению с содержанием карбоксильных не так уже велико даже меньше, чем при окислении гипохлоритом или перекисями, но абсолютное число их во много раз больше, чем во всех других оксицеллюлозах.

Таким образом, для целлюлоз, окисленных двуокисью азота, характерно высокое содержание карбоксильных и кетонных групп. В то же время для этих оксицеллюлоз характерно почти полное отсутствие альдегидных групп, которым обычно приписывается роль фактора, лишающего целлю-

лозную макромолекулу ее устойчивости [2]. Поэтому необосновано представление Набара и Падманабана [3] о легком распаде целлюлоз, окисленных NO_2, благодаря предполагаемому наличию в них диальдегидных-группировок. Естественно было обратить внимание на высокое содержание кетонных групп и постараться выяснить их влияние на химические свойства оксицеллюлоз, полученных при окислении двуокисью азота.

Нас интересовало влияние кетонных групп на гидролитическое расщепление оксицеллюлоз в щелочной и кислой средах, а также на распад, происходящий при хранении оксицеллюлоз. В изучаемых оксицеллюлозах имеются следующие функциональные группы, которые могут находиться в глюкозных остатках в приведенных на схеме комбинациях:

COOH (I) CH₂OH (II) HOOC COOH CH₂OH (III)

CH₂OH (IV) COOH (V) COOH (VI)

В 1942 г. Кениопом было высказано предположение, что неустойчивость целлюлоз, окисленных NO_2 в щелочной среде, создается большим скоплением в них электроотрицательных COOH-групп [4]. Эта точка зрения была поддержана Роговиным, Кондрашук и Малаховым [5]. Однако позднейшие наблюдения Фольмерта [6] над свободными пектиновыми кислотами, содержащими COOH-группы в каждом галактозном остатке, показали, что эти кислоты вполне устойчивы к действию 1% NaOH при комнатной температуре. К такому же заключению пришел Невель [7] для альгиновой кислоты. Поэтому нет основания приписывать карбоксилам в положении 6 глюкозных остатков самостоятельное значение при возникновении щелочелабильности.

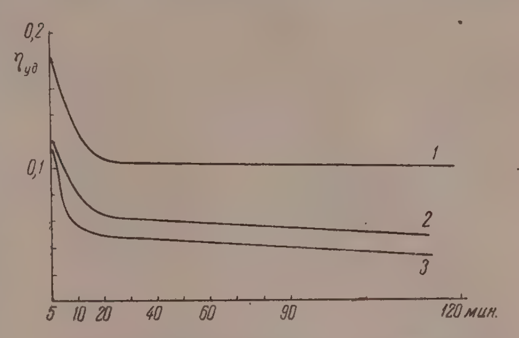
Влияние COOH-групп у C_2 и C_3 (форм. III) на щелочной распад также не может быть большим, так как из работ Ривс и др. [8], а также Яшунской, Шорыгиной и Роговина [9] известно, что при окислении альдегидных групп в «диальдегидцеллюлозе» устойчивость ее к действию щелочей возрастает. При гидролизе дикарбоксилцеллюлоз (0,3—0,6% COOH) в 0,1 N NaON ((24 час. при 90°) содержание COOH-групп падает всего на 8—9%, а при нагревании в воде на 41—64%, т. е. в щелочной среде, происходит лишь ничтожный распад. Следовательно, COOH-группы в положении 6, 2 и 3 не оказывают существенного влияния на устойчивость глюкозидной связи в щелочной среде.

Поскольку в оксицеллюлозах, окисленных NO_2, нет альдегидных групп и много кетонных, то эти оксицеллюлозы можно рассматривать как модель для выяснения влияния кетонных групп на свойства целлюлозы. Хорошо известен быстрый распад этих оксицеллюлоз в щелочной среде. Для иллюстрации приводим кривые падения вязкости (см. фигуру) щелочного раствора оксицеллюлоз со следующим содержанием функциональных групп:

	% COOH	% кет. групп.	% N
Препарат № 2 . .	12,9	2,32	2,82
Препарат № 6 . .	12,1	2,94	0,24

За первые 10 мин. происходит резкое падение вязкости, а через несколько часов из такого раствора уже не удается осадить какую-либо часть высокомолекулярного вещества. Имеются все основания отнести такую малую устойчивость к щелочной среде за счет присутствующих в оксицеллюлозе кетонных групп.

Влияние этих групп на устойчивость ацетальной связи в щелочной среде изучено на целом ряде низкомолекулярных соединений и, в частности, глюкозидов [10]. Показано, что при наличии сопряжения двойной связи с кетонной группой [11] или при нахождении кетонной группы в α- и β-положении к ацетальной связи [12] устойчивость последней к щелочной среде резко падает. В случае высокомолекулярных соединений должны сохраниться те же закономерности, и оксицеллюлоза, содержащая кетонные группы в α- или β-положении к глюкозидной связи, должна обладать повышенной чувствительностью к щелочам.



Падение вязкости целлюлоз, окисленных NO_2 в 0,2%-ном NaOH при 20° (измерения вязкости исходной точки произведены через 4—5 мин. после начала растворения): *1* — для препарата № 6 при концентрации 0,5%; *2* — для препарата № 6 при концентрации 0,4%; *3* — для препарата № 2 при концентрации 0,4%.

Предложено несколько механизмов активации глюкозидной связи кетонной группой. Электронная интерпретация этого явления сводится к принятию образования катионоидного центра на карбонильном кислороде. Индуцированный сдвиг пары свободных электронов от глюкозидного кислорода облегчает подход аниона (OH^-). Гибберт [13] приписывает кислотности карбонильной группы известное влияние на устойчивость глюкозидной связи: чем выше кислотность, тем меньше устойчивость глюкозидной связи.

1) CH_2OH 2) CH_2OH

Для оксицеллюлоз имеется одинаковая вероятность для осуществления схемы (1) и (2), так как кетонная группа находится одновременно и в α- и в β-положении к глюкозидной связи.

Вполне вероятно, что одновременное присутствие в одном звене кетонной и карбоксильной группы еще усиливает эффект ослабления устойчивости глюкозидной связи. Вероятность такого одновременного присутствия достаточно велика, даже если исходить из равномерного окисления по всей цепи, что заведомо не соответствует действительности, так как окисление окислами азота протекает неравномерно. Например для препаратов средней глубины окисления, содержащих 60 карбоксильных и 18 кетонных групп на 100 глюкозных остатков, вероятность одновременного присутствия их в одном звене равна $0{,}6 \times 0{,}18 = 0{,}108$, т. е. в 10 глюкозных остатках из 100 могут содержаться одновременно и COOH- и CO-группы.

Прямое влияние нитроэфирной группы на щелочной распад можно не рассматривать здесь, так как количество этих групп в нормально окисленных препаратах невелико и составляет 1—4 на 100 глюкозных остатков (при 0,1 — 0,3% N). В случае омыления этих групп в щелочной среде

должно образоваться несколько дополнительных кетонных групп к тем, которые уже имеются в препарате, что не вызовет существенных изменений в свойствах его.

Таким образом, рассмотрение влияния функциональных групп на устойчивость глюкозидной связи в щелочной среде приводит к выводу, что на первое место следует поставить влияние кетонных групп, возможно, усиленное присутствующими карбоксилами. Если потерю устойчивости в щелочной среде для оксицеллюлоз, полученных при действии двуокиси азота, удается вполне обоснованно объяснить влиянием многочисленных кетонных групп, то снижение устойчивости этих оксицеллюлоз в кислой среде гораздо менее понятно. Обратимся к фактам. Опыты гидролиза оксицеллюлоз в водной среде (pH 3—4) и в присутствии H_2SO_4 (3,7 *N*), проведенные нами, показали, что скорость гидролитического распада этих препаратов изменяется с ростом степени окисления. Мало окисленные препараты переходят в раствор столь же медленно, как и неокисленный хлопок; с увеличением степени окисления растворение и гидролиз возрастают пропорционально окислению и в несколько раз превосходят скорость растворения неокисленной целлюлозы в кислой среде, что видно из данных табл. 3 и 4.

Таблица 3

Гидролиз оксицеллюлоз в воде и кислотах

№ препарата	Условия гидролиза оксицеллюлоз	Перешло в раствор вещества в %	Содержание COOH-групп в %			Содержание альдегидных групп в % от вещества в растворе
			в исходной	в остатке	в растворе	
27	Вода, 1 час, 100°	1	2,53	2,32	17,6	—
20	Вода, 1 час, 100°	17	8,92	6,70	14,7	5,9
20	Вода, 3 час, 100°	26	—	—	—	7,7
20	3,7 *N* H_2SO_4, 1 час, 100°	32	—	—	—	15,25
Хлопок неокисл.	2,5 *N* HCl, 1 час, 105° . .	12	—	—	—	—

При гидролизе в раствор переходят преимущественно высокоокисленные части цепи, так что оставшаяся нерастворенной часть оксицеллюлозы является менее окисленной по сравнению с основной массой. В растворе происходит дополнительный гидролиз этих низкомолекулярных продуктов распада до мономеров. При кислотном гидролизе наблюдается также снижение содержания азота в оксицеллюлозах за счет омыления нитроэфирных групп. Следует отметить, что потери COOH-групп и азота для обоих изученных препаратов были приблизительно эквивалентны независимо от различного исходного содержания азота в препаратах. Все анализы функциональных групп проведены по методам, описанным ранее [1].

Чем менее окислен препарат, тем избирательнее идет отщепление от него окисленных звеньев. Например при 2,53% COOH в препарате № 27 водорастворимая фракция содержала 17,6% COOH; при 8, 92% COOH в препарате № 20 в раствор перешла фракция с 14,7% карбоксилов, т. е. с большим содержанием неокисленных глюкозных остатков.

Все это указывает на то, что гидролитический распад оксицеллюлоз происходит в первую очередь по окисленным звеньям целлюлозной цепи и что скорость этого распада для оксицеллюлоз больше, чем для неокисленной целлюлозы.

Таблица 4

Переход в раствор азота и карбоксильных групп при кислотном гидролизе оксицеллюлоз *

(5 *г* оксицеллюлозы нагревались 1 час в воде при 100°)

№ препарата	Содержание э. на 100 глюкозн. остатков: СООН-групп	Содержание э. на 100 глюкозн. остатков: N-атомов	Перешло в раствор вещества в %	Содержание СООН-групп в *мМ*: в исходной *а*	Содержание СООН-групп в *мМ*: в остатке *б*	Содержание СООН-групп в *мМ*: в растворе: *а—б*	Содержание СООН-групп в *мМ*: в растворе: прямым титрованием	Перешло в раствор СООН в % от исходн.	Содержание азота в *мМ*: в исходной	Содержание азота в *мМ*: в остатке	Содержание азота в *мМ*: в растворе	Перешло в раствор азота в % от исходн.
27	91	14,5	1	2,81	2,62	0,19	0,195	6,9	4,27	3,57	0,26	6,1
20	33	5	17	9,91	6,18	2,73	2,78	28,0	1,57	0,65	0,50	31,7

* В раствор при гидролизе переходят карбоновые кислоты и HNO_2 или HNO_3. Поэтому не вполне понятно, почему результаты прямого титрования кислотности после гидролиза (т. е. $COOH + NO_2'$) совпали с определением СООН в растворе по разности СООН в исходном препарате и остатке после гидролиза. Возможно, что идет декарбоксилирование, которое компенсирует прирост кислотности за счет азотистой кислоты.

Какие же химические изменения, происшедшие при окислении и какие функциональные группы ответственны за снижение устойчивости оксицеллюлоз в кислой среде? Литературные данные по этому вопросу не очень многочисленны. Для пектиновой и альгиновой кислот в кислой среде (20% HCl при 60°) константа скорости гидролиза оказалась одного порядка с константой для целлюлозы [14].

	$K \cdot 10^3$ час$^{-1}$	
Пектиновая кислота, pH 0,3, 70°	13,1	[15]
Пектиновая кислота, 20% HCl, 60°	14,0	[16]
Целлюлоза, 20% HCl, 60°	12,0	[16]

Повидимому, СООН-группа в положении 6 не изменяет свойств глюкозидной связи в кислой среде. Для монокарбоксилцеллюлозы со степенью окисления в 20% СООН Конкин, Смирнова и Роговин [16] также не нашли повышения константы скорости гидролиза. Однако этот опыт не вполне убедителен из-за возможных методических ошибок. Скорость гидролиза контролировалась в этих опытах по нарастанию альдегидных групп в растворе иодометрическим путем. Для данного случая найденное количество альдегидных групп могло не отражать хода распада макромолекул оксицеллюлозы по следующим причинам: 1) распад мог происходить без образования альдегидных групп путем разрыва кислородных мостиков в разомкнутых пирановых кольцах; 2) образующиеся при гидролизе глубоко окисленных препаратов окси- и кетоальдегиды быстро подвергаются дальнейшим превращениям при нагревании в кислой среде с утратой альдегидных групп. Таким образом, найденная при помощи учета альдегидных групп константа скорости гидролиза не отражает происходящих в действительности процессов.

Отдельно следует обсудить возможность распада в кислой среде по только что упомянутым разомкнутым пирановым циклам:

HOOC COOH
—O—⟨ ⟩—O—
CH₂OH

Джексон и Гудсон [17] на примере дигликолевой кислоты, полученной при окислении целлюлозы гипобромитом, показали малую устойчивость кислородного мостика в этом соединении: оно распадалось при кипячении с водой в слабо кислой среде за 2 часа. Следовательно, и в оксицеллюлозах, содержащих такие кислородные мостики, может идти распад цепи макромолекул за счет их гидролитического разрыва. Некоторую возможность оценить этот распад дают опыты, произведенные Роговиным, Кондрашук и Малаховым [5]; они сравнили устойчивость к нагреванию в воде (следовательно в кислой среде) двух образцов оксицеллюлоз с одинаковым содержанием COOH-групп (2,8%), но с разным положением их: в положении 6 глюкозных остатков в целлюлозе, окисленной NO_2, и в положении 2 и 3 в препарате, последовательно окисленном $NaJO_4$ и ClO_2. Нагревание с водой при 100° в течение 3 час. почти не отразилось на крепости и удлинении последнего препарата и разрушило до порошка препарат, окисленный NO_2. Следовательно, если кислородные мостики в разомкнутых глюкозных остатках и вызывают разрыв цепи, то в оксицеллюлозах, окисленных NO_2, имеются другие гораздо более действенные факторы, вызывающие их распад. Авторы считают этим фактором карбоксилы в положении 6, что противоречит результатам Конкина и др.

Препараты оксицеллюлоз, изученные Роговиным и сотрудниками [18], отличаются не только расположением карбоксильных групп в глюкозных остатках, что, как мы видели, не имеет решающего значения для скорости их гидролиза, но наличием в препарате, окисленном двуокисью азота, кетонных групп, которых нет в дикарбоксилцеллюлозе [1]. Следовательно, необходимо рассмотреть, как может отразиться эта группа на устойчивости глюкозидной связи в кислой среде. Можно привести работы Фишера, Хоукинса и Хибберта [13], показавших, что карбонильная группа в параположении к фенольному гидроксилу в аглюконе мало влияет на кислотный гидролиз глюкозидной связи

C_6H_4(—O—ксил)(OCH_3) (а)

H_3C—C(=O)—C_6H_3(—O—ксил)(OCH_3) (б)

Полупериод распада в 0,1%-ной H_2SO_4 при 100° для (а) равен 15 мин., а для (б) — 20 мин. Константа скорости гидролиза туранозы (3-фруктозо-α-глюкозида) в кислой среде одного порядка с константой для мальтозы (4-глюкозо-α-глюкозида), а именно $K_{aH} \cdot 10^6$ сек $^{-1}$ до туранозы 11,9 и для мальтозы — 16,8 [19].

Таким образом, непосредственного влияния карбоксильной и кетонной групп на устойчивость оксицеллюлозы в кислой среде не удается установить. Остается открытым вопрос об их влиянии при совместном присутствии в одном глюкозном остатке макромолекул.

Тем не менее усиленный распад при нагревании с водой особенно глубоко окисленных препаратов остается фактом. Наиболее вероятно, что причина относительно легкого перехода в раствор оксицеллюлоз, полученных при действии двуокиси азота, при нагревании их в кислой среде заключается не в изолированном активировании глюкозидной связи присутствием какой-либо функциональной группы, а в совместном действии нескольких факторов.

Основной причиной трудной гидролизуемости целлюлозы в настоящее время почти всеми признается ее физическое состояние, упаковка цепей макромолекул, которая закреплена большим количеством водородных связей, затрудняющих гидролиз. При окислении, особенно столь глубоком, какое происходит при действии двуокиси азота, должен происходить разрыв водородных связей, их перегруппировка и нарушение равномерности упаковки. Благодаря этому должны появляться ослабленные участки в

макромолекуле. Это способствует набуханию оксицеллюлоз в воде и облегчает гидролитический распад в измененных окислением местах. О размере возможных нарушений структуры можно судить по тому, что при окислении препарата до 17% COOH из каждых 300 OH-групп в 100 глюкозных остатках около 80 подвергаются превращению в другие функциональные группы.

Чем глубже прошло окисление, тем сильнее будет нарушение в упаковке макромолекул, и в то же время тем больше будет звеньев, содержащих совместно COOH- и CO-группы, т. е. химически ослабленных участков. Существование в составе изученных нами оксицеллюлоз глубоко окисленных звеньев, содержащих одновременно карбоксильные и кетонные группы, приобретает большую вероятность после недавних работ Баттенберг и Берга [20], выделивших из целлюлозы, окисленной NO_2 до содержания в 13% COOH, после водного гидролиза в атмосфере CO_2 под давлением 3,5-диокси-γ-пирон с выходом в 3%. Это соединение могло образоваться из глубоко окисленного глюкозного остатка в оксицеллюлозе по следующей схеме:

Следовательно, для объяснения распада оксицеллюлоз в кислой среде необходимо учитывать по крайней мере три фактора: нарушение упорядоченности надмолекулярной структуры макромолекул в целлюлозном волокне благодаря его окислению, химическое воздействие COOH- и CO-групп в одном звене на глюкозидную связь и появление неустойчивых звеньев с разомкнутыми циклами.

Выяснение причин, вызывающих распад оксицеллюлоз при хранении, привело к более определенным результатам. Проведенные нами опыты можно рассматривать как доказательство влияния кетонных групп на химическую устойчивость оксицеллюлоз при хранении. Опыты сводились к следующему: образцы оксицеллюлоз были оставлены храниться в различных условиях (в сухом виде над $CaCl_2$, в воздушно-сухом состоянии в закрытых склянках и при колеблющейся влажности на воздухе) от 6 мес. до 2,5 лет. После этого был произведен их внешний осмотр и химический анализ. Результаты приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

Внешние изменения оксицеллюлоз при хранении

№ препарата	Химический состав	Время хранения в годах	Условия хранения: в эксикаторе	в воздушно-сухом состоянии	на воздухе
1	8,2% COOH, 4% N	2,5	Белый, волокнистый, не растирается в порошок	Бурый, волокнистый, растирается в порошок	Бурый, частично распался в порошок
7	12,5% COOH	2,5	Кремовый, волокнистый, истирается с трудом	Желтый, волокнистый, легко истирается	Рыжий, очень хрупкий, частично распался в порошок
14	16,2% COOH 0,1% N	1,5	Белый, волокна прочные	—	Рыжий, волокна распадаются в порошок

Из табл. 6 следует два основных вывода: 1) в присутствии влаги происходит распад макромолекул оксицеллюлозы, что выражается в изменении цвета и механической прочности и появлении новых альдегидных и карбоксильных групп. Содержание азота снижается до 0,1—0,2%; 2) в отсутствие влаги распад оксицеллюлоз почти полностью прекращается.

Таблица 6

Химические изменения оксицеллюлоз при хранении в воздушно-сухом состоянии

№ препарата	Время хранения в месяцах	Содержание до и после хранения					
		COOH-группы в %		N в %		альдегид. группы в %	
		до	после	до	после	до	после
18	6	13,50	14,6	0,13	0,16	—	1,05
15	6	13,55	—	—	—	0,02	0,21
32	6	17,2	—	0,2	—	0,04	0,57
1	12	8,2	—	4	0,78	—	1,25*
7	15	12,5	12,75	—	—	—	—
9	14	15,2	—	0,66	0,26	0,06	0,19
14	14	16,2	16,43	—	—	0,01	0,04
14	14	16,2	16,67	—	—	—	—
4	15	17,4	—	0,44	0,33	—	—

* 34 месяца хранения.

При хранении оксицеллюлоз возможен гидролитический распад их за счет кислотности, создаваемой собственными COOH-группами. Такая возможность обсуждается в работе Давидсон и Штандинга [21], которые нашли, что после хранения в течение 12 месяцев целлюлоз, окисленных гипобромитом в щелочной среде и содержавших от 0,4 до 1,5% COOH, результаты определения карбоксильных групп по кальцийацетатному методу и по методу с метиленовой синью начинают расходиться. Авторы предполагают, что произошел автогидролиз и некоторое количество карбоксильных групп в составе низкомолекулярных продуктов распада перешло в раствор во время определения по методу с метиленовой синью, и потому не может быть определено. Правда, количество это очень мало (в пределах 0,009—0,09% COOH). Имеющиеся у нас качественные наблюдения показывают, что распад оксицеллюлоз, окисленных NO_2, зависит от других причин, так как частично нейтрализованные препараты с меньшей кислотностью оказались менее стойкими при хранении, чем содержащие свободные карбоксильные группы. Наблюдения над пектиновыми веществами и другими полиуроновыми кислотами, устойчивыми при хранении, также не подтверждают предположения о значительности эффекта автогидролиза оксицеллюлоз за счет собственной кислотности. Какой-либо закономерности между содержанием нитроэфирных групп в оксицеллюлозах и скоростью их распада при хранении нам установить не удалось.

Для выяснения влияния кетонных групп на распад при хранении был произведен следующий опыт. Оксицеллюлоза была обработана гидроксиламином в слабо кислой среде для блокирования карбонильных групп, промыта до отрицательной реакции на гидроксиламин в промывной жидкости, высушена и оставлена лежать в воздушно-сухом состоянии. Опытные данные (табл. 7) показывают, что при блокировании карбонильных групп, несмотря на присутствие влаги, оксицеллюлоза в течение 2,5 лет

Таблица 7

Сравнение изменений в оксицеллюлозах при хранении их со свободными и блокированными кетонными группами

№ препарата	Исходный анализ	Время хранения	Хранение в воздушно-сухом состоянии	
			со свободно кетонными группами	в оксимированном виде
2	12,9% COOH, 2,82% N, 0,05% альдегид. групп	2,5 года	Бурый, рассыпается в порошок. Альдегид. групп, 1,41%	Кремовый, волокнистый. Волокна обладают известной крепостью. Альдегид. групп 0,18%
1	2,5% COOH	5,5 лет	Бурый, хрупкий	Кремовый, волокнистый. Альдегид. групп 0,43%

сохранила свой цвет и механические свойства. Главный химический показатель распада — содержание альдегидных групп — изменился незначительно по сравнению с приростом в препарате, хранившемся в не обработанном гидроксиламином состоянии. Этот опыт показывает, что именно карбонильные группы, а в нашем случае кетонные, являются основным фактором, вызывающим распад в слабо кислой среде на воздухе. Блокирование карбонильных групп делает препараты устойчивыми к хранению независимо от присутствия влаги.

Нейтрализация карбоксильных групп при обработке гидроксиламином не происходит, так как реакция проводится в кислой среде. Карбоксильные группы в оксимированных препаратах остаются свободными и несмотря на это оксицеллюлоза не распадается. Следовательно, автогидролиз за счет собственной кислотности имеет только второстепенное значение. Распад происходит благодаря изменению химической устойчивости глюкозидной связи присутствующей кетонной группой. Является ли этот распад гидролитическим или он связан с окислительными процессами за счет кислорода воздуха, еще не изучено. Вероятнее, что происходит окислительно-гидролитический распад, так как количество карбоксильных групп и, повидимому, кетонных возрастает при хранении.

Таким образом, из рассмотрения превращений целлюлозы, окисленной NO_2, в щелочной среде, при кислотном гидролизе и при хранении в присутствии влаги воздуха, следует, что химическая устойчивость ее по сравнению с неокисленной целлюлозой резко снижена. Главной причиной возникновения этой неустойчивости в щелочной среде и при хранении на воздухе является высокое содержание кетонных групп в окисленных препаратах. Повышенная гидролизуемость этих оксицеллюлоз в кислой среде проявляется только при значительной глубине их окисления (выше 2—3% COOH) и, вероятно, зависит от сочетания ряда факторов; среди них наибольшее значение могут иметь: нарушение межмолекулярного взаимодействия, появление слабых звеньев в цепи за счет образования разомкнутых пирановых колец и изменение устойчивости глюкозидной связи глюкозных остатков, содержащих одновременно несколько новых функциональных групп.

ВЫВОДЫ

1. Оксицеллюлозы, полученные окислением двуокисью азота, отличаются высокой неустойчивостью в щелочной среде и легко распадаются при хранении в присутствии влаги и воздуха. Кислотный гидролиз этих оксицеллюлоз проходит тем легче, чем глубже они окислены.

2. В отсутствие влаги распад при хранении резко замедляется.

3. После блокирования кетонных групп в оксицеллюлозах распад при хранении почти полностью прекращается независимо от наличия влаги.

4. Главной причиной распада в щелочной среде является большое количество кетонных групп в оксицеллюлозах, достигающее 15—18 на 100 глюкозных остатков. Одновременное присутствие кетонных и карбоксильных групп в одном звене, вероятно, еще повышает неустойчивость таких глюкозных остатков.

5. Главной причиной распада при хранении на воздухе в присутствии влаги является влияние кетонных групп, что показано блокированием этих групп.

6. Гидролитический распад изучаемых оксицеллюлоз в кислой среде не ускоряется заметно наличием карбоксильных и кетонных групп в отдельности. Распад в кислой среде зависит, вероятно, от сочетания ряда факторов, являющихся следствием происшедшего окисления. Такими факторами в первую очередь могут быть: нарушение упорядоченности межмолекулярного взаимодействия новыми функциональными группами, и, в меньшей степени, изменение химической устойчивости цепи макромолекул этими группами; среди них известное значение имеют звенья с разомкнутыми пирановыми кольцами и глубоко окисленные глюкозные остатки с одновременным содержанием COOH- и CO-групп.

Институт органической химии
Академии наук СССР
им. Н. Д. Зелинского

Поступило
6. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов и А. С. Салова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 358; D. Pfeiffer, Z. ang. Chem. 59, 276 (1947).
2. Fr. Head, J. Text. Inst. 38, N 12, T-389 (1947); H. A. Rutherford, F. W. Minor, A. R. Martin, M. Harris, J. Res. Nat. Bur. Stand. 29, 121 (1942).
3. G. M. Nabar, C. V. Padmanbhan, Proc. Ind. Acad. of sci., 32, sect A, № 1, 212 (1950).
4. E. Jackel, W. Kenyon, J. Am. Chem. Soc. 64, 121 (1942).
5. З. А. Роговин, А. И. Кондрашук и Р. А. Малахов, ЖПХ 23, № 4, 418 (1950).
6. B. Vollmert, J. makromol. Chem., 5, 110 (1950).
7. T. P. Nevell, J. Text. Inst. 42, № 3, 91 (1951).
8. R. Reeves, Ind. Eng. Chem. 35, 1281 (1941); Text. Res. J. 21, 22 (1951).
9. А. Г. Яшунская, Н. Н. Шорыгина и З. А. Роговин, ЖПХ 22, 865 (1949).
10. H. S. Isbell, J. Res. Nat. Bur. Stand. 26, 35 (1941); C. Gehman, L. Kreider, W. Evans, J. Am. Chem. Soc. 58, 2388 (1936).
11. Cl. Ballou, K. Link, J. Am. Chem. Soc. 72, 3147 (1950).
12. M. Corbett, J. Kenner, J. Chem. Soc. 1953, 2245
13. J. H. Fischer, W. G. Hawkins, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc. 63, 3030 (1941).
14. O. A. Battista, Ind. Eng. Chem. 42, 502 (1950).
15. H. Deuel, J. Solms, H. Attermatt, Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft, Zürich, 98, № 2 (1953).
16. А. А. Конкин, Г. С. Смирнова и З. А. Роговин, Труды Текстильного института 13, 99 (1954).
17. E. Jackson, C. S. Hudson, J. Am. Chem. Soc. 49, 994 (1937).
18. З. А. Роговин, В. Л. Киселева и Ю. А. Рымашевская, Сообщ. о работах членов ВХО им. Менделеева, № 1, 17 (1951).
19. E. A. Meolwyn-Hughes, Trans. Faraday. Soc., 25, 503 (1929).
20. E. Battenberg, A. Berg, Ber. 86, 640 (1953).
21 G. F. Davidson, H. A. Standing, J. Text. Inst. 42, № 3, 141 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ и М. Г. ЗЕЛЕНСКАЯ

О ПРИМЕНЕНИИ ИОДОФОРМЕННОЙ РЕАКЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Известно, что соединения, содержащие группу CH_3CO — либо CH_3CHOH—, легко образуют иодоформ при действии щелочи и иода [1]. Есафов и Стафеева [2] показали, что α,β-непредельные кетоны также дают иодоформенную реакцию, хотя в их составе и отсутствуют указанные группировки. Последние, однако, возникают при гидролитическом расщеплении α,β-непредельных кетонов в присутствии щелочи:

$$RCH = CHCOC_2H_5 + H_2O \rightarrow \underset{\displaystyle OH}{RCH} - CH_2COC_2H_5 \rightarrow RC\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} + CH_3COC_2H_5 \qquad (1)$$

Продукты гидролиза (ур. 1), взаимодействуя со щелочью и иодом, образуют иодоформ [2].

В настоящей работе найдено, что помимо непредельных кетонов иодоформенной реакцией обладают и такие вещества, как простые виниловые эфиры (I) и виниллактамы (II)

$$CH_2 = CHOR \quad (I), \qquad CH_2 = CH - N \overset{}{-\!\!-} CO \;\; \text{с мостиком} \;\; (CH_2)_n \qquad (II)$$

где $n = 3, 4, 5$.

В этом случае образование иодоформа не связано с гидролизом указанных соединений (в результате чего мог бы образоваться ацетальдегид). Хорошо известно, например, что виниловые эфиры не гидролизуются в щелочных растворах [3]. Что касается виниллактамов, то специальным исследованием показано отсутствие их гидролитического распада под влиянием щелочи в условиях иодоформенной реакции (т. е. при комнатной температуре), даже в результате нагревания при 60° в течение 9 час. не удалось выделить продуктов гидролиза (табл. 2).

Мы полагаем, что образование иодоформа из виниловых эфиров и виниллактамов (а возможно и в случае α,β-непредельных кетонов) происходит вследствие прямого взаимодействия их двойной связи с иодом и щелочью. Такое представление находится в полном соответствии с установившимся в литературе взглядом относительно механизма иодоформенной реакции для ацетона и ацетальдегида. Принято считать, что в указанной реакции ацетон и ацетальдегид реагируют не в кетонной, а в энольной форме, к образовавшейся двойной связи присоединяются либо 2 атома иода, выделившиеся при распаде гипоиодита, либо гипоиодит непосредственно, подобно присоединению гипохлорита к этилену. Ряд последующих превращений (через моноиод-, дииод-, трииодацетальдегид) приводит к образованию иодоформа. Доказано, что вещества, не способные реагировать в энольной форме, т. е. не имеющие реакционноспособных двойных связей (например паральдегид), не обладают иодоформенной реакцией [4].

Таблица 1

Отношение некоторых виниловых соединений к иодоформенной реакции

№ по пор.	Наименование соединений	Формула соединений	Характер реакции
1	Винилалкиловые эфиры	$CH_2=CHOR$ ($R=-CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7\text{-}i, -C_4H_9, -C_4H_9\text{-}i, -C(CH_3)_3, -C_5H_{11}\text{-}i, -CHCH_3CH_2CH_2CH_3, -C(CH_3)_2CH_2CH_3, -C_6H_{11}$-цикло)	Положительная
2	Виниларилловые эфиры	$CH_2=CHOAr$ ($Ar=-C_6H_5, -C_6H_4OCH_3$)	Отрицательная
3	Виниловые эфиры глицерина, гликолей и их производных	$CH_2=CHO(CH_2)_2OR$ ($R=-CH_3, -C_2H_5, -CH_2CH_2OH$), $O[(CH_2)_2OCH=CH_2]_2$; $CH_2=CHOCH(CH_2OCH=CH_2)_2$	Положительная
4	Виниловые эфиры этаноламинов	$NH_2(CH_2)_2OCH=CH_2$, $N \langle {(CH_2)_2OCH=CH_2 \atop (CH_2CH_2OH)_2}$ $N \langle {(CH_2CH_2OCH=CH_2)_2 \atop CH_2CH_2OH}$ $N(CH_2CH_2OCH=CH_2)_3$	»
		$C_6H_5NHCH_2CH_2OCH=CH_2$	Отрицательная
		$(C_6H_5)_2NCH_2CH_2OCH=CH_2$	»
5	Виниллактамы	$N \langle {(CH_2)_n-CO \atop CH=CH_2}$ ($n=3,4,5$)	Положительная
6	Сложные виниловые эфиры	$CH_2=CH-OCOCH_3$	»
7	Тиовиниловые эфиры	$CH_2=CH-S-C_2H_5$	Отрицательная

Очевидно и в случае виниловых эфиров (а также виниллактамов) при взаимодействии щелочи и иода первоначальным актом является присоединение двух атомов иода с последующим распадом α,β-дииодпроизводного (ур. 2) или присоединение KOJ с дальнейшим превращением по схеме (3):

$$CH_2=CHX + J_2 \rightarrow CH_2J-CHJX \xrightarrow{H_2O} CH_2JCHO + XH + HJ. \quad (2)$$

$$CH_2=CHX + KOJ \rightarrow CH_2JCH{X \atop OK} \rightarrow CH_2JCHO + KX \quad (3)$$

где $X=-OR$ или $-NCO\,(CH_2)_n$

В обоих случаях продуктом реакции является иодацетальдегид, который затем реагирует с иодом и щелочью обычным образом. Суммарно процесс можно представить уравнением:

$$CH_2=CHX + 3J_2 + KOH + H_2O \rightarrow CHJ_3 + 3HJ + XH + COOK. \quad (4)$$

В табл. 1 представлены виниловые соединения, для которых изучалось отношение к иодоформенной реакции. Отрицательной реакцией обладают те из них, которые содержат в своем составе ароматическое ядро. Из литературных данных [5] также известно, что в ряде случаев наличие ароматического ядра препятствует иодоформенной реакции. Это явление авторы [5] объясняют влиянием стерических факторов. Весьма вероятно, что инертность виниловых эфиров, содержащих бензольное кольцо, объясняется не только стерическими затруднениями, но и характером двойной связи этих соединений.

Иодоформенную реакцию не дают и тиовиниловые эфиры $CH_2=CHSR$ вследствие связывания иода атомом серы.

Помимо виниловых производных нами испытан ряд ацеталей и близких им соединений на реакцию образования иодоформа. Были исследованы симметричные ацетали; $CH_3CH(OR)_2$, где $R = CH_3$, C_2H_5 C_3H_7-*i*, C_4H_9, C_6H_5 и смешанные ацетали: $CH_3CH(OCH_3)OC_4H_9$, $CH_3CH(OC_4H_9)\cdot OC_7H_{15}$, $CH_3CH(OC_2H_5)OCH_2CH_2OH$, $CH_3CH(OC_4H_9)OC_6H_4OCH_3$, $CH_3CH\cdot(OC_3H_7)OC_5H_{11}$, $CH_3CH(R')NCO$, $R' = C_2H_5$, C_4H_9.

$$\diagdown\diagup$$
$$(CH_2)_5$$

Во всех без исключения случаях, если для реакции применялся тщательно очищенный ацеталь, результат был отрицателен: растворы после прибавления щелочи и иода оставались совершенно прозрачными, осадок иодоформа не выпадал. Следовательно, иодоформенная реакция может служить вспомогательной при качественном анализе виниловых эфиров и виниллактамов и позволяет отличить их, например от соответствующих ацеталей.

Представляло также интерес выяснить возможность применения этой реакции для количественного определения изучаемых виниловых соединений. Для виниллактамов известен лишь один метод количественного определения [6], основанный на их гидролитическом распаде в кислой среде. Количественному анализу простых виниловых эфиров посвящено большее число работ [7]. Поэтому в настоящем исследовании основное внимание уделено выяснению возможности использования иодоформенной реакции в анализе виниллактамов, тем более что они легко растворимы в воде и проведение анализа не представляет экспериментальных затруднений.

Хорошо известно, что иодоформенный метод применяется для количественного определения ацетона, причем на одну молекулу последнего расходуется шесть атомов иода. Что касается количественного определения этим способом ацетальдегида и иодацетальдегида, то в литературе нет точных указаний, имеются лишь разрозненные противоречивые сведения [8]. Установлено [9], что наилучший результат определения ацетальдегида достигается при соблюдении следующих условий: температура реакции 25°, продолжительность 25 мин., порядок смешения реагентов таков, что в раствор щелочи сначала вносится навеска анализируемого соединения, а затем — необходимое количество иода. Но и в таких условиях полнота определения ацетальдегида не превышала 80%. Это объясняется тем, что при взаимодействии альдегида с иодом и щелочью одновременно протекают две реакции:

$$CH_3CHO + 6J + 4KOH \rightarrow CHJ_3 + 3KJ + HCOOK + 3H_2O. \quad (5)$$
$$CH_3CHO + 2J + 3KOH \rightarrow CH_3COOK + 2KJ + 2H_2O. \quad (6)$$

Реакция (5) заключается в образовании иодоформа (на 1 молекулу ацетальдегида расходуется 6 атомов иода); реакция (6) состоит в окислении альдегида в кислоту (на 1 молекулу ацетальдегида расходуется 2 атома иода). Для формальдегида, например, лишенного метильной группы (и не способного переходить в энольную форму) реакция (6) осуществляется количественно. Поэтому истинный коэффициент реакции между ацетальдегидом, иодом и щелочью колеблется от 2 до 6.

Таблица 3

Экспериментальные данные для вычисления коэффициента пропорциональности (*K*)

Для винилпирролидона					Для винилкапролактама					Для винилпиперидона				
№ образца	взято для анализа число г-эквивалентов $x \cdot 10^{-2}$	израсходовано *мл* 0,1 *N* раствора J_2 $y \cdot 10^{-4}$		вычислено *K*	№ образца	взято для анализа число г-эквивалентов $x \cdot 10^{-3}$	израсходовано *мл* 0,1 *N* раствора J_2 $y \cdot 10^{-4}$		вычислено *K*	№ образца	взято для анализа число г-эквивалентов $x \cdot 10^{-3}$	израсходовано *мл* 0,1 *N* раствора J_2 $y \cdot 10^{-4}$		вычислено *K*
		1 опр.	2 опр.				1 опр.	2 опр.				1 опр.	2 опр.	
1	33,00	14,70	14,55	4,460	1	6,19	2,84	2,84	4,587	1	17,048	7,87	7,87	4,620
1	44,00	20,1	20,1	4,567	1	12,38	5,64	5,64	4,556	1	24,572	11,76	11,76	4,605
1	55,00	25,04	24,88	4,550	1	24,76	11,39	11,39	4,599	1	34,096	15,85	15,83	4,649
2	30,00	13,50	13,32	4,500	1	30,95	14,29	14,19	4,613	1	42,620	19,93	19,93	4,669
2	40,00	18,20	18,20	4,554	2	18,27	8,44	8,44	4,612	1	24,572	11,77	11,75	4,617
3	9,25	4,30	4,30	4,648	2	24,36	11,34	11,34	4,655	1	42,620	19,91	19,95	4,684
3	18,50	8,37	8,50	4,584	3	6,47	3,17	3,02	4,667	2	8,333	3,86	38,8	4,645
3	27,75	12,63	12,60	4,552	3	12,94	5,99	5,99	4,629	2	20,828	9,70	9,70	4,661
3	37,00	16,68	16,78	4,535	3	19,41	8,97	8,97	4,621	2	29,167	13,57	13,59	4,659
3	46,00	21,26	21,41	4,621	3	25,88	12,14	12,09	4,671	2	37,500	17,65	17,65	4,707
						32,35	14,91	14,91	4,609					
Среднее				4,56	Среднее				4,62	Среднее				4,65

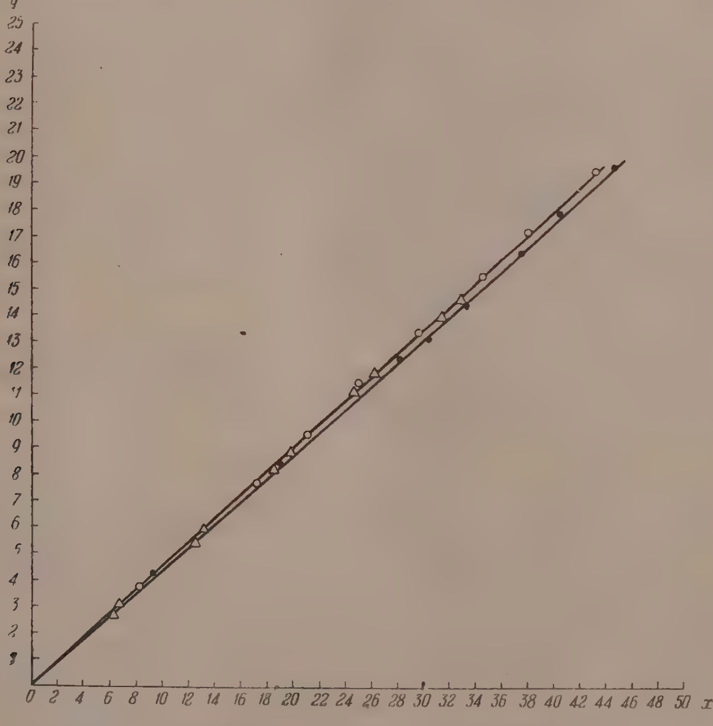
Проверка указанных выше условий на примере винилкапролактама показала, что они действительно являются оптимальными. Однако, так же как и для ацетальдегида, при вычислении результатов анализа по формуле (II) (см. ниже), по аналогии с ацетоном и в соответствии с уравнением (4), степень определения виниллактамов составляла ~75.

$$\% \text{вл} = \frac{(a - b)\,FM}{p \cdot 6 \cdot 100}, \qquad \text{(I)}$$

где a — количество миллилитров раствора гипсульфита, пошедшее на контрольный опыт; b — количество миллилитров раствора гипосульфита, пошедшее на опыт; F — поправка к 0,1 N раствору гипосульфита; M — молекулярный вес исследуемого виниллактама; p — навеска исследуемого виниллактама.

Очевидно и при иодоформенном определении виниллактамов имеют место реакции, аналогичные (5) и (6) (в данном случае для иодацетальдегида).

Так как при определении виниллактамов всегда получались хорошо сходящиеся результаты и само проведение анализов осуществлялось легко и быстро, то, не ставя перед собой задачи окончательного установления механизма реакции, авторы считали весьма целесообразным подобрать эмпирическую формулу для вычисления результатов анализа. Для этой цели был использован распространенный в аналитической химии графический метод.



Определение коэффициента K: • — винилпирролидон; ○ — винилпиперидон; △ — винилкапролактам

В результате получена прямая (фигура), которая может быть описана уравнением $y = Kx$. Коэффициент пропорциональности K указывает на соотношение между числом молекул виниллактама и числом атомов из-

расходованного иода, т. е. по существу является стехиометрическим коэффициентом изучаемой реакции (цифровые данные см. в табл. 3). Следовательно, содержание виниллактама в навеске может быть вычислено по формуле (II) (см. экспериментальную часть).

Для винилкапролактама К = 4,62, для винилпиперидона — 4,65, для винилпирролидона — 4,56. Точность определения К для винилкапролактама и винилпиперидона составляет ±1%, для винилпирролидона ±1,5%. Найденные коэффициенты практически равны между собой.

При расчете по формуле (II) получены весьма удовлетворительные результаты количественного определения виниллактамов. Следовательно, в тех случаях, когда в анализе допустима погрешность в пределах 2—3%, иодоформенная реакция с успехом может применяться для определения указанных веществ, особенно в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие винилкапролактама с водой в присутствии едкого кали

В трехгорлую колбу с мешалкой, термометром, трубкой для подачи азота и обратным холодильником, соединенным с тремя склянками Тищенко, помещали 10,1 *г* винилкапролактама [т. кип. 90,5—91° (1,5—2 *мм*), n_D^{20} 1,5130] и 200 *мл* 1 *N* едкого кали и нагревали в токе азота 30 час. при 99—101°. Реакционную массу экстрагировали серным эфиром (4 экстракции по 20 *мл* каждая). Из эфирных экстракций выделили 5,93 *г* винилкапролактама [т. кип. 91—91,5° (2 *мм*), n_D^{26} 1,5097] и 0,6 *г* смолы. Из оставшегося водного слоя после нейтрализации соляной кислотой, упаривания и экстрагирования образовавшегося остатка спиртом получили 2,64 *г* кристаллического продукта, перегоняющегося с разложением. В результате разгонки этого продукта выделили 0,25 *г* вещества [т. кип. 101—107° (2,5 *мм*), т. пл. 32—40°], представляющего смесь винилкапролактама и капролактама. Титрованием раствором бисульфита содержимого в поглотительных склянках Тищенко определяли содержание ацетальдегида (обнаружено 0,22 *г* ацетальдегида, что соответствует 0,69 *г* винилкапролактама). Условия проведения остальных опытов по взаимодействию винилкапролактама и винилпирролидона с водой в присутствии щелочи и полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Отношение винилкапролактама и винилпирролидона к воде в присутствии 1*N*КОН (навеска виниллактама 9—10 *г*)

Название виниллактама	Количество взятого 1*N* едкого кали в *мл*	Температура реакции в °C	Продолжительность опыта в час.	Выделено обратно виниллактама в *г*	Количество опред. ацетальдегида в %	Выделено емолистых продуктов в *г*
Винилкапролактам	100	57—50	5	8,74	—	0,5
»	200	57—50	9	6,45	—	0,98
»	200	98—101	9	4,22	5,77	0,35
»	200	98—101	26	4,78	17,61	1,23
Винилпирролидон	200	98—101	26	0,37	10,84	8,80

Качественное определение виниловых соединений иодоформенным методом

Методика опыта. В пробирку помещали 2 *мл* 1 *N* КОН и одну каплю (0,03—0,05 *мл*) исследуемого соединения, встряхивали и доба-

вляли 2 *мл* 0,1 N раствора иода. Большой избыток иода мешает определению, так как иодофором в этих условиях растворяется. При наличии соединений, указанных в табл. 1, появлялась муть, которая затем оседала и представляла собой иодоформ с характерным запахом.

Количественное определение виниллактамов иодоформенным методом

а) Экспериментальное определение коэффициента пропорциональности. Методика определения. Навеску, свежеперегнанного виниллактама в 1,0 *г* растворяли в 1 *л* дестиллированной воды. В плоскодонную коническую колбу помещали 25 *мл* 1 N едкого кали, затем в раствор щелочи прибавляли точное количество (обычно из бюретки) раствора лактама (от 10 до 50 *мл*) и 25 *мл* 0,1 N раствора иода, выдерживали при 23—25° в течение 25 мин., подкисляли 1 N раствором соляной кислоты (26 *мл*) и избыток иода оттитровывали гипосульфитом. Зная расход иода (y) на взятое для анализа число граммэквивалентов виниллактама (x), вычисляли значение K (табл. 3).

б) Определение концентрации виниллактама. При определении концентрации виниллактама применяли ту же методику. Вычисление производили по формуле (II).

$$\% \text{вл} = \frac{(a-b)\,MF}{p \cdot K \cdot 100}, \qquad \text{(II)}$$

где $\bar{K}$ — эмпирически найденный коэффициент пропорциональности.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что многие виниловые соединения (виниловые эфиры, виниллактамы) дают иодоформенную реакцию, что может быть использовано в качественном анализе этих соединений.
2. Установлено, что виниллактамы практически не гидролизуются в присутствии щелочи.
3. Предложен механизм образования иодоформа при действии щелочи и иода на указанные виниловые соединения.
4. Разработана методика количественного определения винилкапролактама, винилпирролидона и винилпиперидона методом иодоформенного титрования.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29. IV. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Мейер, Анализ и определение органических соединений, ОНТИ, 1939, стр. 239.
2. В. И. Есафов и И. М. Стафеева, Ж. анал. хим. 195 (1951).
3. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 262.
4. A. Pieroni, E. Tonioli, Gazz. **43**, 11, 620 (1913).
5. R. C. Fuson, C. W. Tullack, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1638 (1934).
6. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 690.
7. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 257.
8. A. Iliceto, Ann. chim. (Rome) **41**, 85 (1951); E. Jerusalem, Biochem. Z. **12**, 368 (1908).
9. L. F. Goodwin, J. Am. Chem. Soc., **42**, 39 (1920).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. И. ШУЙКИН, И. Е. ГРУШКО и Н. Ф. БЕЛЬСКИЙ

О ПРИМЕНЕНИИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ КИЖНЕРА РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАЗОНОВ

Как известно, в 1911 г. Кижнер [1] нашел, что альдегиды и кетоны могут быть превращены в соответствующие углеводороды каталитическим разложением их гидразонов:

$$\begin{matrix}R \\ R_1\end{matrix}\!\!>C=O \xrightarrow{H_2N-NH_2} \begin{matrix}R \\ R_1\end{matrix}\!\!>C=N-NH_2 \xrightarrow[\text{(KOH)}]{\text{Нагрев. до начала кипения}} \begin{matrix}R \\ R_1\end{matrix}\!\!>CH_2+N_2$$

В начале своих исследований Кижнер применял для разложения гидразонов едкое кали; позднее он показал, что при совместном действии едкого кали и платины реакция разложения протекает полнее, с более высокими выходами соответствующих углеводородов.

Кук и Линстед [2] для проведения реакции разложения гидразонов применяли вместо платины палладий. Так, при получении цис-бицикло, (0.3.3)-октана они брали в качестве катализатора палладий на сернокислом барии. Фишер и Краусс [3] успешно использовали для тех же целей палладий на углекислом кальции.

В настоящей работе была исследована возможность применения в реакции Кижнера в качестве катализатора мелкодисперсного никеля. С этой целью мы провели сравнительные опыты разложения гидразонов циклогексенилциклогексанона и α-ацетилфурана в присутствии платинированного глинозема (20% Pt), восстановленного никель-глиноземного катализатора (30% Ni), а также никелевой черни. При этом нами было установлено, что платиновый катализатор в реакции Кижнера может быть с успехом заменен более доступным никелевым катализатором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклогексенилциклогексанон получался автоконденсацией циклогексанона под действием хлористого водорода с последующим разложением образующегося 1-циклогексил-1-хлорциклогексанона 20%-ным раствором едкого кали; он обладал следующими свойствами: т. кип. 110° (7 *мм*); n_D^{20} 1,5073; d_4^{20} 0,9990; найдено *MR* 53,11; вычислено для $C_{12}H_{18}O$ *MR* 52,76.

α-Ацетилфуран был синтезирован по методике Харту и Козак [4] ацетилированием фурана уксусным ангидридом в присутствии иодистоводородной кислоты; имел т. кип. 46—48° (5 *мм*) и т. пл. 31°.

Для получения гидразонов к кетону, растворенному в этиловом спирте, прибавлялся 90%-ный гидразингидрат, взятый с избытком от 10 до 20% от теоретического; затем реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 3—4 час. Наряду с гидразонами в этой реакции получались и небольшие количества азинов, которые выделялись при перегонке продуктов реакции в вакууме; это — желтого цвета кристаллические вещества, не растворяющиеся в воде, но хорошо растворяющиеся в спирте, эфире, бензоле. Азин, полученный из циклогексенилциклогексанона, имел т. пл. 103°:

$$\begin{matrix} C_6H_9-C_6H_9{=}N \\ | \\ N{=}C_6H_9-C_6H_9 \end{matrix}$$

Найдено %: N_2 7,85
$C_{24}H_{36}N_2$. Вычислено %: N_2 7,94

Азин из α-ацетилфурана (furyl)—C(CH₃)=N—N=C(CH₃)—(furyl) плавился при 95—96°

Найдено %: N_2 13,51
$C_{12}H_{12}O_2N_2$. Вычислено %: N_2 12,95

После отгонки спирта гидразоны тщательно высушивались обезвоженным хлористым кальцием и подвергались разложению. Для проведения этой реакции мы брали в отдельных опытах свежепрокаленное едкое кали в количестве 10% от веса гидразона и катализаторы — платинированную глину 0,1%, никель на окиси алюминия 0,5% или никелевую чернь 2%.

Никель на окиси алюминия (30% Ni) приготовлялся из нитратов никеля и алюминия по методике, разработанной Шуйкиным с сотрудниками [5]. Никелевая чернь получалась выщелачиванием алюминия разбавленным раствором едкого натра из сплава никеля (27%) с алюминием.

Разложение гидразонов проводилось в колбе Кляйзена, снабженной нисходящим холодильником. Для начала реакции требуется продолжительное слабое нагревание, после чего реакция проходит довольно энергично. Очень важно избегать перегрева реакционной смеси, так как при этом может произойти перебрасывание жидкости в приемник. Для полноты разложения в конце операции целесообразно добавлять небольшое количество свежей порции катализатора.

Полученные катализаты обрабатывались разбавленной уксусной кислотой, промывались водой и сушились прокаленным хлористым кальцием. При перегонке над натрием циклогексенилциклогексан перешел при 235° (752 *мм*); он имел n_D^{20} 1,4942; d_4^{20} 0,9082; найдено *MR* 52, 57; вычислено для $C_{12}H_{20}$ *MR* 52,75.

α-Этилфуран при перегонке кипел в интервале 91—91,5° (750 *мм*) и имел n_D^{20} 1,4402; d_4^{20} 0,9018; найдено *MR* 28,11; вычислено для C_6H_8O *MR* 28,42.

Результаты опытов разложения исследованных гидразонов представлены в таблице.

Таблица 1

Выход углеводорода и этилтетрагидрофурана (в %) при разложении гидразонов в присутствии различных катализаторов

Исходное вещество	$Pt—Al_2O_3$	$Ni—Al_2O_3$	Ni-чернь
Гидразон циклогексенилциклогексанона . .	60,8	58,0	55,0
Гидразон α-ацетилфурана	72,0	75,0	69,0

Таким образом, нашими опытами установлено, что никель, отложенный на окиси алюминия (30% Ni), и никелевую чернь с успехом можно применять при разложении гидразонов циклогексенилциклогексанона и α-ацетилфурана. Эти опыты, кроме того, показывают, что гидразоны кетонов различного строения могут с достаточной полнотой подвергаться разложению не только в контакте с платиной, но и в присутствии никелевого катализатора.

ВЫВОДЫ

Показано, что в ряде случаев для проведения реакции разложения гидразонов вместо платинового катализатора с тем же эффектом могут быть использованы различные образцы мелкодисперсного никеля (никель на окиси алюминия и никелевая чернь).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Кижнер, ЖРХО, 43, 582 (1911).
2. A. H. Cook, R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1934 945.
3. H. Fischer, G. Krauss, Ann. 521, 274 (1935).
4. H. Hartough, A. Kosak, J. Am. Chem. Soc. 68, 2639 (1946).
5. Н. И. Шуйкин, Х. М., Миначев и Л. М. Феофанова, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 96.

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ, Л. В. АНТИК и П. А. КОНСТАНТИНОВ

СУЛЬФИРОВАНИЕ ТРЕТ.БУТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТИОФЕНА

Известно, что соединениям с ароматическими функциями, несущим трет.бутильную группу, присущи некоторые особенности, обусловленные экранирующим эффектом этой группы. В последнее время в периодической печати появились новые данные о таком влиянии трет.бутильной группы [1—3]. Стерический эффект третич. бутильной группы проявляется не только в тех случаях, когда соединение с этой группой не вступает в ту или иную реакцию, но и при попытках ввести трет.бутильную группу в ароматическую систему. Подобного рода примеры можно почерпнуть из работы Шлаттера [4]. Этот исследователь нашел, что *m*-ксилол трет.бутилируется исключительно в положение 5, а *p*-ксилол почти не трет. бутилируется. В таких и некоторых других случаях проявляется «стремление» трет.бутильной группы вступить в положение, пространственно отдаленное от другой замещающей группы. Однако общие представления, которые можно составить на основании подобных фактов, не дают еще возможности предсказать поведение отдельных соединений, несущих трет.бутильную группу. Так, вопреки ожиданиям, нельзя было отметить достаточно четкого различия между 2,5-ди-трет.бутил- и 2,5-ди-метилтиофеном при обессеривании их при помощи Ni-Ренея. Первое из этих соединений, подобно второму, легко ацетилируется в присутствии хлорного олова и формилируется по Кингу, тогда как 2-метил-3,5-ди-трет.бутилтиофен не формилируется и образует ацетильное производное лишь в результате элиминирования одной трет.бутильной группы. В свете изложенных данных представляло интерес накопить новые факты, касающиеся свойств трет.бутилзамещенных тиофена, исследовав, в частности, их отношение к сульфирующим и нитрующим агентам.

В настоящем сообщении излагаются результаты изучения сульфирования 2,5-ди-трет.бутилтиофена (I), 2-метил-3,5-ди-трет.бутилтиофена (II) и 2-метил-5-трет.бутилтиофена (III). В качестве сульфирующих средств служили раствор серного ангидрида в дихлорэтане и пиридин-бис-сульфотриоксид, широко использованный Терентьевым [5] для сульфирования ацидофобных систем.

Первое из упомянутых соединений (I) при взаимодействии с раствором SO_3 в дихлорэтане (при 40% избытке SO_3) образует моносульфокислоту, которая была нами выделена с выходом $\sim$ 75% в виде натриевой соли. Сульфирование (I) пиридин-бис-сульфотриоксидом в дихлорэтане дает ту же моносульфокислоту. Для характеристики сульфокислоты нами получены ее сульфохлорид и *p*-толуидиновая соль. Было установлено, что данная кислота является 2,5-ди-трет.бутилтиофен-3-сульфокислотой, т. к. при гидролизе ее в присутствии фосфорной кислоты образуется исходный 2,5-ди-трет. бутилтиофен, дающий при бромировании дибромпроизводное, идентичное ранее описанному 3,4-ди-бром-2,5-ди-трет.бутилтиофену [6].

Если производить сульфирование (I) в присутствии большого избытка SO_3 в дихлорэтановом растворе [5 *мол* SO_3 на 1 *мол* (I)], то вытесняется одна из трет. бутильных групп и образуется трет.бутилтиофен-ди-сульфокислота, в которой одна из сульфогрупп находится, очевидно, в α-положении. Неизменность положения сохранившейся трет.бутильной группы была установлена выделением α-трет.бутилтиофена при гидролизе дисульфокислоты в присутствии фосфорной кислоты. Строение α-трет.бутилтиофена подтверждено свойствами образуемого им альдегида.

Сульфирование (II) осуществляется с небольшим выходом и сопровождается отщеплением одной из трет.бутильных групп. Положение сохранившейся трет.бутильной группы было выяснено путем сульфирования (III). Соли *p*-толуидина обоих продуктов сульфирования оказались идентичными.

Таким образом установлено, что при сульфировании (II) отщепляется трет.бутильная группа в β-, но не в α-положении и образуется 2-метил-5-трет.бутилтиофен-3-сульфокислота. Вопрос о том, в 3 или в 4 положение кольца вступает сульфогруппа, специально не исследовался, однако положение 3 по пространственным соображениям можно считать более вероятным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфирование 2,5-ди-трет.бутилтиофена пиридин-бис-сульфотриоксидом. 2,9 *г* (0,015 *мол*) 2,5-ди-трет.бутилтиофена и 3,7 *г* (0,015 *мол*) пиридин-бис-сульфотриоксида встряхивались в дихлорэтане в течение 14 час. Образующиеся комки периоди-

чески растирались. Масса была обработана 20 *мл* воды. Выпал блестящий осадок комплексного соединения с пиридином. Комплекс разрушен прибавлением к смеси концентрированного раствора 6,4 *г* Na_2CO_3. Спустя час натриевая соль сульфокислоты отфильтрована. Получено 2,7 *г* вещества. После перекристаллизации из воды и высушивания в вакууме над пятиокисью фосфора при 100° до постоянного веса выход 2,37 *г* (~50%).

Найдено %: C 45,40; 45,56; H 6,50; 6,55; S 19,98; 19,83; Na 7,67; 7,66
$C_{12}H_{19}O_3S_2Na \cdot H_2O$. Вычислено %: C 45,52; H 6,69; S 20,28; Na 7,27

Сульфирование 2,5-ди-трет.бутилтиофена раствором SO_3 в дихлорэтане. К 28,7 *г* 2,5-ди-трет.бутилтиофена в 60 *мл* сухого дихлорэтана при 18° и размешивании в течение 20 мин. было прилито 34 *г* свежеприготовленного ~48%-ного раствора SO_3 в дихлорэтане (~40% избытка). Спустя еще 40 мин. реакционный раствор вылит в 200 *г* смеси воды и льда и дихлорэтановый слой в 2 приема промыт 100 *мл* воды. Водные растворы объединены и прибавлением насыщенного раствора соды выделена натриевая соль сульфокислоты. Получено 37,4 *г* вещества. Продукт перекристаллизован из воды и просушен до постоянного веса над P_2O_5 в вакууме при 100°.

Найдено %: C 45,7; 45,57; H 6,51; 6,57; S 20,04; 20,33; Na 7,26; 7,36
$C_{12}H_{19}O_3S_2Na \cdot H_2O$. Вычислено %: C 45,52; H 6,69; S 20,28; Na 7,27

Таким образом при высушивании в вакууме при 100° сохранялась 1 молекула кристаллизационной воды. Для удаления ее проведено дополнительное просушивание до постоянного веса в вакууме при 136—140° над P_2O_5.

Найдено %: S 21,40; 21,31; Na 8,16; 8,03
$C_{12}H_{19}O_3S_2Na$. Вычислено %: S 21,47; Na 7,71

Выход обезвоженной Na-соли сульфокислоты ~ 32,7 *г* (75% от теорет.).

***p*-Толуидиновая соль, 2,5-ди-трет.бутилтиофен-3-сульфокислоты.** Получена приливанием к водному раствору натриевой соли сульфокислоты раствора *p*-толуидина в 2%-ной соляной кислоте. Выход 70,2%; т. пл. 192—193°. После перекристаллизации из воды — бесцветные иглы с т. пл. 193—194°.

Найдено %: N 3,75; 3,71
$C_{19}H_{29}O_3S_2N$. Вычислено %: N 3,65

Получение 2,5-ди-трет.бутилтиофен-3-сульфхлорида. 1 *г* натриевой соли 2,5-ди-трет.бутилтиофен-3-сульфокислоты при охлаждении водой внесен в 2 *мл* $POCl_3$ и добавлено 0,75 *г* PCl_5. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 30 мин., затем прилито 20 *мл* сухого бензола, осадок отфильтрован, бензольный раствор промыт водой и просушен над прокаленным сульфатом магния. По удалении бензола осталось 0,7 *г* (~70% от теорет.) сульфхлорида с т. пл. 84—89°. После 3 перекристаллизаций из гептана т. пл. 91—92,5°.

Найдено %: C 48,86; 48,89; H 6,41; 6,39
$C_{12}H_{19}S_2O_2Cl$. Вычислено %: C 48,85; H 6,5

Гидролиз 2,5-ди-трет.бутилтиофен-3-сульфокислоты. Na соль 2,5-ди-трет.бутилтиофен-3-сульфокислоты в количестве, отвечающем ~5 *г* сульфокислоты, помещена в 60 *мл* водного раствора H_3PO_4 (уд. в. 1,633). Раствор нагрет до 135—140° и подвергнут перегонке с паром, перегретым до той же температуры. Отогнанный продукт был извлечен эфиром. Эфирный раствор просушен над прокаленным сульфатом натрия. По удалении эфира продукт закристаллизовался; т. пл. 20—21°; выход 2,55 *г* (~72%); т. кип. 115—116° (30 *мм*); n_D^{20} 1,4920.

Найдено %: C 73,59; 73,61; H 10,04; 10,12
$C_{12}H_{20}S$. Вычислено %: C 73,40; H 10,265

Полученный ди-трет.бутилтиофен подвергнут бромированию в условиях образования 3,4-дибром-2,5-ди-трет.бутилтиофена из 2,5-ди-трет.бутилтиофена [6]. Выход продукта бромирования близок к теоретическому. После двух перекристаллизаций из спирта т. пл. 62—63,5°. Продукт не дает депрессии при плавлении в смешанной пробе с 3,4-дибром-2,5-ди-трет. бутилтиофеном.

Сульфирование 2,5-ди-трет.бутилтиофена раствором SO_3 в дихлорэтане (в присутствии большого избытка SO_3). К 98 *г* (0,5 *мол*) 2,5-ди-трет.бутилтиофена в 200 *мл* сухого дихлорэтана при 18—20° (охлаждение!) и размешивании прилито в течение 1,5 часа 400 *г* свежеприготовленного 50%-ного раствора SO_3 в дихлорэтане (2,5 *мол* SO_3), после чего смесь выдержана при той же температуре еще в течение 40 мин. Реакционный раствор вылит на 700 *г* льда, дихлорэтановый слой промыт тремя порциями воды по 100 *мл*. Водные растворы объединены. При добавлении к пробе раствора насыщенного раствора соды натриевая соль сульфокислоты не выпадает. Реакция раствора доведена до слабо кислой прибавлением соды и при помощи соляно-кислого раствора

p-толуидина выделена *p*-толуидиновая соль сульфокислоты. Получено 121 *г* вещества (47% от теорет.) с т.пл. 224—225°. После 3 перекристаллизаций из воды т. пл. 237—238° (с разложением).

Найдено %: C 51,32; 51,29; H 6,06; 5,94; S 18,86; 18,69
$C_{22}H_{30}O_6N_2S_3$. Вычислено %: C 51,34; H 5,88; S 18,69

Следовательно, полученное вещество является ди-*p*-толуидиновой солью моно-трет. бутилтиофен-ди-сульфокислоты.

Проведен гидролиз трет.бутилтиофендисульфокислоты в присутствии H_3PO_4 в условиях, аналогичных описанным выше, но при нагреве реакционной смеси до 180—190° и перегреве пара до той же температуры. После соответствующей обработки получен продукт с т. кип. 162—163° и n_D^{20} 1,4980, что отвечает 2-трет.бутилтиофену. Полученный 2-трет.бутилтиофен проформилирован [7], при этом выделен альдегид с т. кип. 135—137° (25 *мм*); n_D^{20} 1,5468; т. пл. семикарбазона 215—216°. т. пл. оксима 121—122°*.

Смешанные пробы с соответствующими образцами, полученными из заведомо чистого 5-трет. бутил-2-тиофенальдегида, не дали понижения температур плавления.

Сульфирование 2-метил-3,5-ди-трет.бутилтиофена. К раствору 4,24 *г* (0,02 *мол*) метил-ди-трет.бутилтиофена в 10 *мл* сухого дихлорэтана в течение 5 мин. при 10—12° и размешивании прилито 4,35 *г* (30% избытка) ~48%-ного раствора SO_3 в дихлорэтане, после чего реакционный раствор размешивался еще в течение 40 мин. при 12—18°.

Смесь промыта в несколько приемов 30 *мл* воды и выделена *p*-толуидиновая соль сульфокислоты в условиях, аналогичных вышеописанным. Получено 1,6 *г* вещества с т. пл. 167—181°. После перекристаллизации из воды 0,93 *г* (13,6% от теорет.) т. пл. 184,5—185,5°.

Найдено %: C 56,2; 56,43; H 7,01; 6,81; N 4,36; 4,26
$C_{16}H_{23}O_3NS_2$. Вычислено %: C 56,27; H 6,79; N 4,102

Таким образом установлено, что сульфогруппа вытеснила одну из трет.бутильных групп.

Продукты, содержащиеся в слое дихлорэтана, специально не исследовались.

Сульфирование 2-метил-5-трет.бутилтиофена. Реакция проводилась в условиях предыдущего опыта. Сульфокислота выделена в виде ее *p*-толуидиновой соли. Выход 61,5%; т. пл. 175—182°. После перекристаллизации из ацетона т. пл. 184—185°. Вещество не дает депрессии при плавлении в смешанной пробе с *p*-толуидиновой солью, полученной из продукта сульфирования 2-метил-3,5-ди-трет.бутилтиофена.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при сульфировании 2,5-ди-трет.бутилтиофена (I) и 2-метил-5-трет. бутилтиофена (III) 1,3—1,4 *молями* серного ангидрида, образуются соответствующие моносульфокислоты. При сульфировании (I) SO_3, взятым в количестве 5 *мол* на 1 *мол* (I), отщепляется одна из трет.бутильных групп и образуется дисульфокислота.

2. При сульфировании 2-метил-3,5-ди-трет.бутилтиофена (II) SO_3, взятым в количестве 1,3 *мол* на 1 *мол* (II), отщепляется трет.бутильная группа в β-положении и образуется моносульфокислота, идентичная с продуктом сульфирования (III).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Crawford u. F. Srewart, Nature 170, 322 (1952)
2. H. Brown u. B. Kanner, J. Am. Chem. Soc. 75, 3865 (1953).
3. H. Brown u. X. Mihm, J. Am. Chem. Soc. 77, 1723 (1955).
4. M. Schlatter, J. Am. Chem. Soc., 76, 4952 (1954).
5. А. П. Терентьев и Г. М. Кадатский, ЖОХ 22, 153 (1952); ЖОХ 23, 251 (1953).
6. Я. Л. Гольдфарб и И. С. Корсакова, ДАН, 89, № 2, 301 (1953).
7. A. W. Weston, R. J. Michaels, J. Am. Chem. Soc. 72, 1422 (1950).
8. M. Sy N. Buu-Hoi u. N. Xuong, J. Chem. Soc. 1954, 1975.

К. Т. ПОРОШИН, Т. Д. КОЗАРЕНКО и Ю. И. ХУРГИН

ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЕ ТИТРОВАНИЕ ТРИПЕПТИДОВ И ДИКЕТОПИПЕРАЗИНОВ В ПРОДУКТАХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИНА

При определении количества дикетопиперазинов в продуктах поликонденсации эфиров глицина [1] и аланина, полученных в разных условиях, мы в ряде случаев столкнулись с невозможностью применения «медного» метода [2]. Причиной этого,

* По литературным данным температура плавления оксима 5-трет.бутил-2-тиофенальдегида 86°; температура плавления семикарбазона 249° [8].

как показало спектрофотометрическое исследование, является наличие значительного количества эфиров трипептидов в продуктах поликонденсации. В связи с этим мы были вынуждены заняться разработкой метода раздельного определения дикетопиперазинов и трипептидов в присутствии пептидов большей длины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В основу примененного метода положена найденная одним из нас ранее [3] последовательность связывания с ионом меди в щелочной среде пептидов разной длины в виде медных «биуретовых» комплексов. Было установлено, что в зависимости от длины пептида образуются комплексы с характерными спектрами поглощения и разной визуальной окраской. Было показано, что по мере прибавления меди к раствору смеси пептидов разной длины образуются сначала «красные» комплексы λ_{max} 510—520 $m\mu$ с тетра- и более длинными пептидами. Модельные опыты показали, что «фиолетовые» (λ_{max} 580 $m\mu$) комплексы с трипептидами образуются лишь после полного связывания медью более длинных пептидов. Таким образом, в отсутствие дипептидов (этот случай имеет место на более поздних стадиях реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот), определение количества трипептидов сводится к измерению количества меди, вступившей в комплекс от «точки перехода» до момента окончания титрования, т. е. появления легкой взвеси $Cu(OH)_2$. Точкой перехода является момент окончания связывания с медью тетра- и более длинных пептидов и начала связывания трипептидов. Точка перехода обнаруживается визуально по появлению характерного фиолетового оттенка. Спектрофотометрическая проверка показала, что визуальное нахождение точки перехода производится с необходимой точностью. Важно отметить, что метод применим лишь для веществ, растворимых в щелочной среде.

Поскольку титрование медью производится в щелочной среде, необходимо было исключить возможность гидролиза дикетопиперазинов. Для этого титрование производилось при комнатной температуре в 0,1N NaOH. Чистые глициновые и аланиновые дикетопиперазины при этих условиях за время титрования (2—3 мин.) практически не гидролизуются. Бо́льшее время титрования связано уже с частичным гидролизом дикетопиперазинов. В то же время применять для титрования более слабые растворы щелочи нельзя, так как при этом не происходит полного связывания с медью три- и более длинных пептидов [3].

Гидролиз дикетопиперазинов при 40° в 0,1N NaOH происходит независимо от присутствия медных комплексов пептидов, что делает возможным определение содержания дикетопиперазинов медным методом в той же пробе. Таким образом, процедура раздельного, дифференцированного титрования сводится к следующему: а) растворение пробы не менее чем в 100-кратном объеме 0,1N NaOH по отношению к ее весу; б) определение количества трипептидов нахождением точки перехода и момента конца титрования медью (для навесок от 5 до 15 *мг* удобно применять 0,04 N $CuSO_4$); в) гидролиз дикетопиперазинов в том же растворе в течение 2—4 час. при 40° и определение содержания ангидридов по количеству дополнительно связавшейся после гидролиза меди. Параллельно щелочной раствор продукта поликонденсации гидролизуется при 40° для определения количества дикетопиперазинов путем измерения увеличения аминного азота [2] по методу Ван Слайка. Из этого же раствора отбирается проба для повторного определения точки перехода (проверка устойчивости пептидов при щелочном гидролизе дикетопиперазинов) и определения суммарного количества меди, пошедшей на образование «биуретовых» комплексов с трипептидами и дипептидами, появившихся при гидролизе дикетопиперазинов. Проведенные опыты показали хорошую повторяемость (с точностью до ±5%) результатов дифференцированного титрования продуктов поликонденсации этиловых эфиров глицина и *d,l*-аланина.

Реакция поликонденсации этиловых эфиров глицина и *d,l*-аланина проводилась по методике, описанной ранее [4]. Катализатором служил просушенный над серной кислотой угольный ангидрид, который добавлялся в количестве: 2 и 4 *мол.*% по отношению к исходному количеству этилового эфира аминокислоты. Точность дозировки CO_2 составляла 1,5% от общего количества катализаторов. Реакция проводилась при 40° ± 0,1° в течение 12 час. Степень завершенности процесса этой реакции для этилового эфира глицина составляла: при 2 *мол.*% катализатора 72% и при 4 *мол.*% катализатора — 80%. Полученные продукты поликонденсации, после извлечения их из ампулы [4], трижды тщательно перетирались с абсолютным серным эфиром для удаления мономера из твердого вещества. После удаления серного эфира в эксикаторе над серной кислотой препараты подвергались исследованию. Продукты хорошо растворимы в воде, слабых щелочных растворах и в слабых кислотах. При 160° продукты темнеют, и от 160 до 306° плавятся с обугливанием. В продукте поликонденсации с 2 *мол.*% катализатора обнаружено при титровании медью 9,8% трипептидов и 16,9% дикетопиперазинов. Одновременно по увеличению аминного азота найдено 17,9% дикетопиперазинов. При проведении реакции с 4 *мол.*% катализатора обнаружено 17,8% трипептидов и 10,0% (медным методом) и 12,5% (по аминному азоту) дикетопиперазинов. Предложенный метод может быть использован для исследования состава продуктов поликонденсации эфиров α-аминокислот на разных стадиях реакции.

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод дифференцированного титрования продуктов поликонденсации эфиров α-аминокислот.

2. Произведено измерение количества дикетопиперазинов и трипептидов в продуктах поликонденсации этилового эфира глицина, проведенной при разных условиях.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1112.
2. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 773.
3. К. Т. Порошин, Сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М., 1949, стр. 193.
4. В. В. Коршак, К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 663.

В. А. ПОНОМАРЕНКО, Б. А. СОКОЛОВ и А. Д. ПЕТРОВ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ CH_3SiHCl_2 И $C_2H_5SiHCl_2$ К ХЛОРИСТОМУ ВИНИЛУ, ХЛОРИСТОМУ ПЕРФТОРВИНИЛУ И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНУ

Кремнеорганические соединения, содержащие фтор в алкильном или ароматическом радикале, изучены мало. Это связано с тем, что методы синтеза фторалкил- и арилсиланов еще недостаточно разработаны. Рассмотрение имеющихся литературных данных позволяет отметить следующие общие пути получения указанных соединений: элементоорганический [1—8], прямой синтез [9—11], реакция Свартса [8], сополимеризация алкенилсиланов с перфторолефинами [12].

В предыдущем сообщении [13] мы успешно осуществили присоединение CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ к хлористому аллилу и металлилу в присутствии платинированного угля по схеме:

$$CH_3SiHCl_2 + CH_2 = CHCH_2Cl \rightarrow CH_3Si(Cl)_2CH_2CH_2CH_2Cl.$$

В связи с изложенным выше приложение этой реакции к таким полностью галоидированным олефинам, как $F_2C = CFCl$, $F_2C = CF_2$ и другим, позволило бы наметить новый простой путь получения кремнеорганических соединений, содержащих фтор в алкильной цепи. В связи с этим необходимо отметить, что Вагнер в одном из патентов [14] вскользь отмечает возможность присоединения $HSiCl_3$ к $F_2C = CH_2$ в присутствии платинированного угля. Кроме того, несомненный интерес представляло изучить порядок присоединения CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ к хлоридам винильного типа, в том числе и к $CF_2 = CFCl$.

$F_2C = CFCl$ в отличие от хлористого аллила значительно труднее присоединяет метил- и этилдихлорсиланы. Выход продуктов присоединения составлял 23% на вступившие в реакцию CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$; при этом следует отметить следующие особенности реакции:

1. Обмен водорода на хлор у Si (образование CH_3SiCl_3, $C_2H_5SiCl_3$) в отличие от реакции с хлористым аллилом в тех же условиях совершенно не происходит. Вместе с тем не образуется и соединений $CH_3Si(Cl)_2CFHCF_2H$ и $C_2H_5Si(Cl)_2CFHCF_2H$.

2. Заметно протекает побочная реакция димеризации

$$CF_2 = CFCl \quad в \quad \begin{array}{l} F_2C - CFCl \\ \;\;| \qquad\;\; | \\ F_2C - CFCl \end{array}$$

Мы провели присоединение CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ и к хлористому винилу. При этом нам в отличие от данных Вагнера [14] по присоединению $HSiCl_3$ к хлористому винилу удалось выделить лишь α-хлорэтилсиланхлориды, образование которых можно представить схемой:

$$RSiHCl_2 + ClCH = CH_2 \rightarrow RSi(Cl)_2CH(Cl)CH_3,$$

где $R - CH_3$, C_2H_5.

Мы, однако, не исключаем возможности образования и β-хлорэтилсиланхлоридов, которые в процессе реакции могли распадаться с образованием CH_3SiCl_3 и $C_2H_5SiCl_3$ * (последние были выделены нами в значительном количестве). Следует

---

* Образование CH_3SiCl_3 и $C_2H_5SiCl_3$ можно представить и по-другому, например $RSiHCl_2 + ClCH_2CH_2Si(Cl)_2R$ [или $CH_3CH(Cl)Si(Cl)_2R$] $\rightarrow RSiCl_3 + CH_3CH_2Si(Cl)_2R$.

отметить, что реакция присоединения CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ к хлористому винилу в смысле течения побочных реакций [образование CH_3SiCl_3, $C_2H_5SiCl_3$, $CH_3Si(Cl)_2C_2H_5$, $(C_2H_5)_2SiCl_2$] принципиально ничем не отличается от реакции тех же соединений с хлористым аллилом [13].

Основное отличие заключается в порядке присоединения: если к хлористому аллилу остаток $RSi(Cl)_2$ присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода, то у хлористого винила это происходит наоборот. Возможно, что в обоих случаях имеет место и то и другое присоединение. Однако доказательство этого затруднено термической нестойкостью возможно образующихся β-хлоридов. Судя по более низким, чем у $CH_3Si(Cl)_2CH(Cl)CH_3$ и $C_2H_5Si(Cl)_2CH(Cl)CH_3$, температурам кипения продуктов присоединения CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ к $F_2C{=}CFCl$, им следует приписать строение α-хлоридов $CH_3Si(Cl)_2CF(Cl)CF_2H$ и $C_2H_5Si(Cl)_2CF(Cl)CF_2H$, так как соответствующие β-хлориды должны кипеть выше. В описанных выше условиях CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ присоединяются и к тетрафторэтилену.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$CH_3Si(Cl)_2CF(Cl)CF_2H$. 115 *г* метилдихлорсилана, 110 *г* $F_2C{=}CFCl$ и 0,3 *г* платинированного угля (1%) загружались в автоклав и нагревались при 160° 15 час. Давление при этой температуре поднималось до 30 *атм.*, а затем снижалось до 20 *атм.* 163 *г* смеси продуктов реакции разгонялись на колонке в 35 теоретических тарелок. Получено: 1) 93,5 *г* не вступившего в реакцию CH_3SiHCl_2: т. кип. 40°; 2) 23 *г*

$$\begin{array}{l}F_2C - CFCl\\ \;\,| \qquad |\\ F_2C - CFCl\end{array}$$

: т. кип. 57—58° (734 *мм*);

3) 10 *г* (23% на вступивший в реакцию $CH_3SiH(Cl)_2$) $CH_3Si(Cl)_2CF(Cl)CF_2H$: т. кип. 124,5° (734 *мм*); d_4^{20} 1,4211; n_D^{20} 1,4000; найдено *MR* 39,49; вычислено *MR* 39,10

Найдено %: C 16,71; 16,57; H 2,11; 2,06
$C_3H_4Cl_3F_3Si$. Вычислено %: C 16,94; H 1,88

Анализ на фтор в связи с наличием в молекуле Si и Cl затруднен — были получены несколько завышенные результаты (найдено 28,61% F, вычислено 24,63% F).

$C_2H_5Si(Cl)_2CF(Cl)CF_2H$. 130 *г* этилдихлорсилана, 170 *г* $F_2C{=}CFCl$ и 0,3 *г* платинированного угля при начальном давлении азота в 25 *атм.* нагревались при 160° 15 час. Максимальное давление при этой температуре 75 *атм.* 226 *г* смеси продуктов реакции дважды разгонялись на колонке в 35 теоретических тарелок. Выделено: 1) 52,6 *г*

$$\begin{array}{l}F_2C - CFCl\\ \;\,| \qquad |\\ F_2C - CFCl\end{array}$$

т. кип. 58° (754 *мм*); 2) 87,2 *г* не вступившего в реакцию $C_2H_5SiHCl_2$: т. кип. 74,5° (755 *мм*); 3) 18,4 *г* (23% на вступивший в реакцию $C_2H_5SiH(Cl_2)$) $C_2H_5Si(Cl)_2CF(Cl)CF_2H$: т. кип. 154° (754 *мм*), d_4^{20} 1,4170, n_D^{20} 1,4120; найдено *MR* 43,11; вычислено *MR* 43,61.

Найдено %: C 19,69; 19,88; H 2,26; 2,42
$C_4H_6Cl_3F_3Si$. Вычислено %: C 19,57; H 2,50

$CH_3Si(Cl)_2CH(Cl)CH_3$. Получен из 102 *г* CH_3SiHCl_2 и 108 *г* $CH_2{=}CHCl$. Условия реакции — нагревание в автоклаве 6 час. при 150—160°, 25—30 *атм*, 0,5 *г* платинированного угля. После разгонки 119 *г* продуктов реакции на колонке в 35 теоретических тарелок получено:

1. 27 *г* CH_3SiHCl_2: т. кип. 40,5° (747 *мм*)
2. 16,4 *г* CH_3SiCl_3: т. кип. 65° (747 *мм*)
3. 12,7 *г* $CH_3Si(Cl)_2C_2H_5$: т. кип. 100° (747 *мм*); d_4^{20} 1,0630, n_D^{20} 1,4197; найдено *MR* 34,04; вычислено *MR* 34,17
4. 12 *г* (7% от теорет.) $CH_3Si(Cl)_2CH(Cl)CH_3$: т. кип. 134° (741 *мм*); d_4^{20} 1,2170; n_D^{20} 1,4490; найдено *MR* 39,12; вычислено *MR* 39,01. Литературные данные [15]: т. кип. 136°

$C_2H_5Si(Cl)_2CH(Cl)CH_3$. Получен из 130 *г* $C_2H_5SiHCl_2$ и 117 *г* $CH_2{=}CHCl$. Условия реакции — нагревание в автоклаве 14 час., 160—165°, 25 *атм.*, 0,4 *г* платинированного угля. После двух разгонок 210 *г* продуктов реакции на колонке в 35 теоретических тарелок выделено: 1) 8,7 *г* $C_2H_5SiHCl_2$: т. кип. 74—75° (765 *мм*); 2) 52 *г* $C_2H_5SiCl_3$: т. кип. 98° (765 *мм*); 3) 38 *г* $(C_2H_5)_2SiCl_2$: т. кип. 129,8° (765 *мм*); 4) 25 *г* (13% от теорет). $C_2H_5Si(Cl)_2CH(Cl)CH_3$: т. кип. 161° (730 *мм*); d_4^{20} 1,1970, n_D^{20} 1,4575; найдено *MR* 43,62; вычислено *MR* 43,64. Литературные данные [16]; т. кип. 41,5° (9 *мм*); d_4^{20} 1,2017, n_D^{20} 1,4578.

$CH_3Si(Cl)_2CF_2CF_2H$. Получен в количестве 13,9 *г* (15% на вступивший в реакцию CH_3SiHCl_2) в тех же условиях: т. кип. 95,2° (753 *мм*); d_4^{20} 1,3879; n_D^{20} 1,3689; найдено MR 34,95; вычислено MR 34,29.

$C_2H_5Si(Cl)_2CF_2CF_2H$. Получен в количестве 12,2 *г* (20% на вступивший в реакцию $C_2H_5SiHCl_2$): т. кип. 119,7° (748 *мм*); d_4^{20} 1,3527; n_D^{20} 1,3819; найдено MR 39,40; вычислено MR 38,80.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено присоединение CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ к $F_2C=CF_2Cl$, $CH_2=CHCl$ и $F_2C=CF_2$ в присутствии платинированного угля.
2. Исследован порядок присоединения CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ к $F_2C=CFCl$ и $CH_2=CHCl$ в этих условиях.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. O. R. Pierce, E. T. McBee, R. E. Cline, J. Am. Chem. Soc. 75, 5618 (1953).
2. H. Gilman, A. G. Brook, L. S. Miller, J. Am. Chem. Soc. 75, 3757 (1953).
3. V. Chvalovský, V. Bažant, Coll. Chechoslov. Chem. Communs. 16, № 5—6, 580 (1951).
4. H. H. Szmant, I. F. Anzenberger, J. Am. Chem. Soc. 72, 5346 (1950).
5. R. A. Benkeser F. I. Riel, J. Am. Chem. Soc. 73, 3472 (1951).
6. Ch. F. Kohl, Ам. пат. 2530202; C. A. 45, 1815f (1951); Ам. пат. 2571090; C. A. 46, 4569a (1952); Англ. пат. 655105; C. A. 46, 11239f (1952); Ам. пат. 2640063; C. A. 48, 3391g (1954).
7. Англ. пат. 679418; C. A. 47, 11244c (1953).
8. L. W. Frost, Ам. пат. 2636896; C. A. 48, 4002b (1954).
9. E. F. Izard, S. L. Kwolek, J. Am. Chem. Soc. 73, 1156 (1951).
10. H. I. Passino, L. C. Rubin, Ам. пат. 2686194; C. A. 49, 1363 h (1955).
11. I. H. Simons, R. D. Dunlap, Ам. пат. 2651651; C. A. 48, 10056a (1954).
12. L. W. Frost, Ам. пат. 2596967; C. A. 47, 4365g (1953).
13. В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Х. М. Миначев и А. Д. Петров, ДАН 106, № 1, 76 (1956).
14. G. H. Wagner, Ам. пат. 2637738; C. A. 48, 8254a (1954); Ch. A. Mackenzie, L. Spialter, M. Schoffman, Англ. пат. 684597; C. A. 48, 2761 g (1954).
15. D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc. 67, 1813 (1945).
16. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Л. Л. Мхитарян и А. Д. Снегова, ДАН 100, № 6, 1107 (1955).

Е. А. ЧЕРНЫШЕВ и А. Д. ПЕТРОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНЕХЛОРОФОРМА И МЕТИЛДИХЛОРСИЛАНА С БЕНЗОЛОМ

Весьма интересной реакцией гидридсиланов является присоединение их к непредельным соединениям. Инициаторами этой реакции служат ультрафиолетовый свет [1], перекиси [1], катализаторы реакции Фриделя-Крафтса [2], платинированный уголь [3] и др. Не менее интересно также изученное недавно взаимодействие гидридсиланов с соединениями, имеющими активный водород (кислоты, спирты, амины и т. д. [4—6]). Эти последние реакции проходят с выделением водорода, например:

$$R_3SiH + R'OH \rightarrow R_3SiOR' + H_2.$$

До сих пор не имеется сообщений об изучении взаимодействия гидридсиланов с ароматическими углеводородами, и мы располагаем по этой реакции лишь краткими патентными публикациями [7 — 9].

В настоящем исследовании изучалось взаимодействие $HSiCl_3$ и CH_3SiHCl_2 с бензолом. Реакции проводились в автоклаве при повышенной температуре. Без использования катализаторов при нагревании до 300° взаимодействия указанных гидридсиланов с бензолом не наблюдалось. При использовании в качестве катализаторов палладия на угле или платины на угле (температура в опытах 270—300°) были вы-

делены лишь следы продуктов взаимодействия. Успех был достигнут, когда в качестве катализаторов были использованы Ni Ренея и $AlCl_3$. При применении Ni Ренея из $HSiCl_3$, CH_3SiHCl_2 и C_6H_6 были получены фенилтрихлорсилан и метилфенилдихлорсилан с выходами соответственно 24 и ~ 18%. С $AlCl_3$ выходы фенилтрихлорсилана и метилфенилдихлорсилана составляли соответственно 32 и 23%. Все полученные фенилсиландихлориды были метилированы и с полученных триметилфенилсиланов сняты спектры КРС. Спектральный анализ показал, что все полученные соединения являются чистыми ароматическими кремнеуглеводородами без примеси гидрированных форм. Следовательно, реакции протекали по следующим схемам.

$$HSiCl_3 + C_6H_6 \xrightarrow{\text{Ni или } AlCl_3} Cl_3Si{-}C_6H_5 + H_2$$

$$CH_3SiHCl_2 + C_6H_6 \xrightarrow{\text{Ni или } AlCl_3} CH_3{-}SiCl_2{-}C_6H_5 + H_2$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Взаимодействие $HSiCl_3$ с C_6H_6 в присутствии Ni. В стальной вращающийся автоклав емкостью 1 *л* загружено 268 *г* $HSiCl_3$ и 156 *г* C_6H_6 и 10 *г* Ni Ренея. Автоклав нагревался при 300° в течение 12 час. По охлаждении давление в автоклаве составляло 45 *атм*. После разгрузки Ni отфильтрован и продукт разогнан на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. При разгонке выделено: фракция I — $HSiCl_3$ с т. кип. 31—33° (743 *мм*); 73,5 *г*; фракция II — $SiCl_4$ с т. кип. 55—57° (734 *мм*); 51,5 *г*; фракция III — C_6H_6 с т. кип. 79—80° (743 *мм*); 123,7 *г* и 73,4 *г* фенилтрихлорсилана с т. кип. 195—196° (743 *мм*); n_D^{20} 1,5222; d_4^{20} 1,3144; найдено *MR* 48,74; вычислено *MR* 48,84. Выход на вступивший в реакцию кремнехлороформ 24%.

2. Взаимодействие CH_3SiHCl_2 с C_6H_6 в присутствии Ni. Для реакции взято 228 *г* CH_3SiHCl_2, 156 *г* C_6H_6 и 10 *г* Ni. Реакция проводилась в условиях, указанных выше. Давление в автоклаве перед разгрузкой составляло 50 *атм*. При разгонке выделено: фракция I — CH_3SiHCl_2 с т. кип. 41—42° (749 *мм*); 54.3 *г*; фракция II — CH_3SiCl_3 с т. кип. 64,5—65° (749 *мм*); 53,5 *г*; фракция III — $(CH_3)_2SiCl_2$ с т. кип. 70—71° (749 *мм*); 18,3 *г*; фракция IV — C_6H_6 с т. кип. 79,5—80,5° (749 *мм*); 128, 5 *г* и 51, 3 *г* метилфенилдихлорсилана с т. кип. 203,5—204° (749 *мм*); n_D^{20} 1,5175; d_4^{20} 1,1824; найдено *MR* 48,65; вычислено *MR* 49,21. Выход на вступивший в реакцию метилдихлорсилан 17,7%. Остаток 6,8 *г*.

3. Взаимодействие $HSiCl_3$ с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$. В стальной вращающийся автоклав емкостью 1 *л* загружено 268 *г* $HSiCl_3$, 156 *г* C_6H_6 и 10 *г* $AlCl_3$. Автоклав нагревался при 300° в течение 12 час. По охлаждении давление в автоклаве составляло 50 *атм*. Автоклав открыт, загружено 5 *г* NaCl и смесь нагрета при 100° в течение часа. По охлаждении автоклав разгружен, комплекс $AlCl_3 \cdot NaCl$ отфильтрован и продукт разогнан. При разгонке выделено: фракция I — $HSiCl_3$ с т. кип. 30—33°; 85 *г*; фракция II — $SiCl_4$ с т. кип. 56—57° (740 *мм*); 38,4 *г*; фракция III — C_6H_6 с с т. кип. 79—80° (740 *мм*); 125,4 *г* и 87,3 *г* фенилтрихлорсилана с т. кип. 195—195,5° (740 *мм*); n_D^{10} 1,5232; d_4^{20} 1,3148; найдено *MR* 48,81; вычислено *MR* 48,84. Выход на вступивший в реакцию $HSiCl_3$ 32%. Остаток 8,3 *г*.

4. Взаимодействие CH_3SiHCl_2 с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$. Для реакции взято 228 *г* CH_3SiHCl_2, 156 *г* C_6H_6 и 10 *г* $AlCl_3$. Реакция проводилась в тех же условиях, что и в п. 3. Давление в автоклаве перед добавлением NaCl составляло 55 *атм*. При разгонке выделено: фракция I — CH_3SiHCl_2 с т. кип. 41—42° (748 *мм*): 25.3 *г*; фракция II — CH_3SiCl_3 с т. кип. 65—66° (748 *мм*); 62,4 *г*; фракция III — $(CH_3)_2SiCl_2$ с т. кип. 70—71° (748 *мм*); 32,4 *г*; фракция IV—C_6H_6 с т. кип. 79,5—80% (748 *мм*); 125,3 *г* и 78,8 *г* метилфенилдихлорсилана с т. кип. 203—204° (742 *мм*); n_D^{20} 1,5182; d_4^{20} 1,1832; найдено *MR* 48,68; вычислено *MR* 49,21. Выход на вступивший в реакцию CH_3SiHCl_2 23%. Остаток 40 *г* перегонялся в широких пределах 120—206° (12 *мм*).

Спектральный анализ проводился Ю. П. Егоровым, за что приносим ему глубокую благодарность.

ВЫВОДЫ

Показано, что $HSiCl_3$ и CH_3SiHCl_2 взаимодействуют с C_6H_6 при нагревании в присутствии Ni или $AlCl_3$ с образованием фенилтрихлорсилана, метилфенилдихлорсилана и водорода.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Sommer, F. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 69, 188 (1947).
2. D. B. Hatcher, Ам. пат. 2532493; C. A. 45, 2968 (1951).
3. G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, Ind. Eng. Chem. 45, 367 (1953).
4. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов и М. Г. Воронков, ЖОХ 24, 678 (1954).
5. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов и М. Г. Воронков, ЖОХ 24, 861 (1954).
6. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов и М. Г. Воронков, ЖОХ 24, 1178 (1954).
7. S. S. Brewer, Ам. пат. 2600198; C. A. 47, 1736 (1953).
8. A. Barry, Ам. пат. 2611775; C. A. 47, 8092 (1953).
9. A. Barry, Ам. пат. 2626266; C. A. 48, 7636 (1954).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, М. С. МАЛИНОВСКИЙ, М. К. РОМАНЦЕВИЧ и Д. А. КОЧКИН

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 3. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА С АЛКИЛ (АРИЛ) ХЛОРСИЛАНАМИ

Взаимодействие между окисями олефинов и галоидкремнеорганическими соединениями до настоящего времени изучено еще недостаточно. Наиболее полно исследована конденсация окиси этилена [1—3], в результате которой были получены новые кислородсодержащие кремнеорганические соединения по общей схеме:

$$R_nSiCl_{4-n} + (4-n)\,\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C - CH_2} \rightarrow R_nSi(OCH_2CH_2Cl)_{4-n}$$

Из других α-окисей в реакцию с галоидкремнеорганическими соединениями были введены эпихлоргидрин и глицидный спирт [4], реагирующие по следующим уравнениям:

Формула полученного соединения	Исходные вещества: формула	n_D^{20}	d_4^{20}	т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	Выход алкил-2-хлорпропокси-силанов в %
$(i\text{-}C_4H_9)(C_2H_5)SiH-OCH_2CHClCH_3$	$(i\text{-}C_4H_9)(C_2H_5)SiHCl$	1,4250	0,888	138—140	84,9
$CH_3-SiH(OCH_2CHClCH_3)_2$	CH_3SiHCl_2		1,105	41	75,3
$(CH_3)_2Si(OCH_2CHClCH_3)_2$	$(CH_3)_2SiCl_2$		1,060	70	77,1
$C_2H_5SiH(OCH_2CHClCH_3)_2$	$C_2H_5-SiHCl_2$	1,413	1,085	74,5(752)	69,3
$CH_2=CH\cdot Si(OCH_2CHClCH_3)_3$	$H_2C=CH-SiCl_3$		1,265	92,5—94,0 (752)	72,0

$$R_nSiCl_{4-n} + (4-n)\,H_2C\underset{\diagdown O \diagup}{-}CH\cdot CH_2Cl \rightarrow R_nSi(OCH_2CHClCH_2Cl)_{4-n}$$

$$R_nSiCl_{4-n} + (4-n)\,H_2C\underset{\diagdown O \diagup}{-}CH\cdot CH_2OH \rightarrow R_nSi(OCH_2CHClCH_2OH)_{4-n},$$

из которых следует, что окисное кольцо взятых α-окисей разомкнулось в сторону первичного углеродного атома.

С целью дальнейшего выяснения порядка размыкания окисного кольца α-окисей мы и предприняли настоящее исследование, в котором описано получение этилизобутил-2-хлорпропоксисилана, метил-2-хлордипропоксисилана, диметил-2-хлордипропоксисилана, этил-2-хлордипропоксисилана и винил-2-хлортрипропоксисилана из окиси пропилена и соответственных галоидкремнеалкилов. Проведенными опытами было показано, что α-окисное кольцо в окиси пропилена разомкнулось в сторону первичного углеродного атома α-окиси. Это было подтверждено окислением азотной кислотой продуктов гидролиза вышеприведенных эфиров. Одним из продуктов гидролиза является пропиленхлоргидрин, из которого окислением получена α-хлорпропионовая кислота, указывающая на β-хлорпропиленгидрин, а следовательно, на размыкание окисного кольца окиси пропилена в сторону первичного углеродного атома.

Таким образом, взаимодействие окиси пропилена с алкил(арил) хлорсиланами можно представить схемой:

$$R_nSiCl_{4-n} + (4-n)\,H_2C\underset{\diagdown O \diagup}{-}CH_3\cdot CH_3 \rightarrow R_nSi\,(OCH_2CHClCH_3)_{4-n},$$

где R — алкил или арил.

Полученные β-хлорпропоксисиланы представляют собой подвижные жидкости слабого эфирного запаха, перегоняющиеся без разложения под вакуумом; растворимы в эфире, спирте и других органических растворителях. Некоторые физико-химические свойства полученных соединений приведены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение этилизобутил-2-хлорпропоксисилана. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, вводилось 29,04 *г* (0,5 *мол*) окиси пропилена. Этилизобу-

Таблица

Т. кип. в °C (*р* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	C в % найдено	C в % вычислено	H в % найдено	H в % вычислено	Si в % найдено	Si в % вычислено	Cl в % найдено	Cl в % вычислено
50—50,5(2)	1,4330	0,9161	59,24	59,29	51,92 51,97	51,77	10,46 10,26	10,14	13,56 13,56	13,45	16,93 16,78	16,90
90,5—91(5)	1,4359	1,0915	55,38	55,63	36,54 36,78	36,36	6,73 6,99	6,98	12,06 12,58	12,15	31,54 31,10	30,67
75,5—76(3,5)	1,4378	1,0755	59,84	60,00	39,33 39,37	39,18	7,14 7,29	7,39	10,79 10,51	11,45	28,76 28,48	28,92
85,2—85,4(3)	1,4405	1,0830	60,20	60,26	40,06 39,91	39,18	7,62 7,57	7,40	11,21 11,28	11,45	27,85 28,43	28,92
140,5—141(2)	1,4537	1,1457	79,31	79,02	39,70 39,54	39,35	6,63 6,71	6,31	8,84	8,37	31,51 31,50	31,68

тилхлорсилан в количестве 75,36 *г* (0,5 *мол*) помещался в капельную воронку, откуда прибавлялся в колбу с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30—35°. После прибавления всего количества хлорсилана реакционная смесь нагревалась при 35—45° в течение 8 час. и оставлялась стоять в течение ночи при комнатной температуре. При повторной перегонке продуктов реакции получено 38,6 *г* (84,9% от теор.) этилизобутил-2-хлорпропоксисилана (константы см. в таблице). Аналогичным методом получались и остальные алкил-2-хлорпропоксисиланы.

2. Гидролиз этил-2-хлордипропоксисилана. В эрленмейеровскую колбу помещалось 49,5 *г* (0,2 *мол*) этил-2-хлордипропоксисилана и 80 *мл* азотной кислоты (уд. в. 1,4). После энергичного встряхивания смеси наблюдалось ее разогревание, обильное газовыделение и выпадение желеобразного осадка Затем колба нагревалась на водяной бане при 40—50° в течение часа для завершения реакции. Для удаления азотной кислоты в колбу добавлялось 250 *мл* воды и 40 *мл* концентрированной соляной кислоты. Отделенная от желеобразного осадка жидкость перегонялась. Из продуктов реакции выделена фракция с т. кип. 184—185° (753 *мм*), по свойствам отвечающая α-хлорпропионовой кислоте, получающейся при окислении β-хлорпропиленгидрина. Найдено для фракции с т. кип. 184—185° (753 *мм*): d^9 1,3858; d_4^{20} 1,379; n_D^{20} 1,4815; *MR* 22,36; вычислено для $C_3H_5O_2Cl$ *MR* 22,41. Литературные данные для $CH_3-CHCl-COOH$ [5]: т. кип. 185°; d^9 1,386.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимодействие окиси пропилена с алкилхлорсиланами: этилизобутилхлорсиланом, метилдихлорсиланом, диметилдихлорсиланом, этилдихлорсиланом и винилтрихлорсиланом.

2. Впервые получены и охарактеризованы этилизобутил-2-хлорпропоксисилан, метил-2-хлордипропоксисилан, диметил-2-хлордипропоксисилан, этил-2-хлордипропоксисилан и винил-2-хлортрипропоксисилан.

3. Окисное кольцо окиси пропилена при взаимодействии с органохлорсиланами разомкнулось в сторону первичного углеродного атома.

4. Предложенный способ может являться общим для получения различных α-галоидпропоксиалкил-(арил)силанов, исходя из окиси пропилена и различных алкил-(арил)хлорсиланов.

Институт органической химии
Академии наук СССР
им. Н. Д. Зелинского

Поступило
26.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Sauer, W. Patnode, J. Am. Chem. Soc. 67, 1548 (1945).
2. W. Gilliam, W. Meals, R. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 68, 1161 (1946).
3. М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин и В. М. Власов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1120.
4. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Е. Н. Хрусталева и Л. Н. Юкина, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 531.
L. H. Henry, Bull. Soc. Chim. Belg. 1903, 397.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 5

ХРОНИКА

ВЕНГЕРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ КОНГРЕСС

В конце ноября 1955 г. в Будапеште состоялся второй Венгерский химический конгресс. Он был организован Венгерским химическим обществом, которое существует с 1907 г. и насчитывает ~5000 членов. В подготовке и проведении Конгресса Обществу помогало Отделение химических наук Академии наук Венгерской Народной Республики. В работах Конгресса приняла участие делегация Академии наук СССР в составе чл.-корр. АН СССР В. И. Спицына (председатель делегации), чл.-корр. А. Ф. Капустинского и доктора хим. наук В. В. Козлова.

Второй Венгерский химический конгресс начал свою работу 17 ноября в Большом конференц зале Академии наук ВНР. Конгресс был открыт пленарным заседанием, на котором заместитель министра химической промышленности ВНР, председатель Венгерского химического общества Г. Сабо, выступил с докладом о задачах венгерских химиков; он отметил, что в промышленности Венгрии заметен больше количественный рост продукции, нежели качественные сдвиги. Необходимо улучшение техники производства, усиление его автоматизации, дальнейшая химизация страны. Основными объектами химической промышленности остаются уголь и нефть. Во второй пятилетке в ВНР должны быть созданы такие отрасли химической промышленности, как производство искусственной смолы на основе хлористого винила и синтетического волокна типа найлона и капрона. Большое развитие должно получить производство искусственного жидкого топлива, инсектисидов, удобрений и различных фармацевтических препаратов. Кроме организации новых отраслей народного хозяйства, должны быть перестроены на более высоком техническом уровне и рационализированы действующие ныне предприятия. Необходимо обратить внимание на осуществление комплексной переработки венгерских бокситов, на производство ценных сплавов алюминия, на борьбу с коррозией металлов и т. д.

Г. Сабо указал, что за время после первого Конгресса венгерских химиков, состоявшегося в 1951 г., химия в Венгрии достигла заметных успехов и внесла свой вклад в развитие промышленности. Докладчик отметил значительную помощь, которая была оказана венгерской химии со стороны СССР и всех стран народной демократии.

После выступления акад. Э. Шулека, осветившего роль Отделения химических наук Академии наук ВНР в развитии химической науки в Венгрии, начались секционные заседания Конгресса, которые продолжались в течение четырех дней — 17, 18, 19 и 20 ноября. На Конгрессе работали следующие секции: неорганической, аналитической и физической химии; органической химии; технологическая секция. Заседания всех секций проходили параллельно. В работах Конгресса приняли участие ~500 венгерских химиков, а также иностранные ученые из Китая, Германской Демократической Республики, Франции, Польши, Чехословакии, Румынии, Югославии, Федеральной Республики Германии и других стран. Всего на Конгрессе было заслушано около 50 научных докладов венгерских ученых и 19 иностранных ученых. Венгерские ученые сделали на Конгрессе много интересных сообщений.

Акад. Г. Щай, руководивший группой сотрудников Технического университета г. Будапешта и Академии наук ВНР (в составе И. Халас, Ф. Надь, Д. Секей и Сени Эндрене), подвел в своем докладе итоги работам, проводившимся с 1949 г. по настоящее время. Для выяснения состояния адсорбционной фазы, а также природы сил, действующих на границах раздела фаз, были разработаны различные новые методы экспериментального исследования, в частности гравиметрический, позволяющий судить о ходе процесса адсорбции по автозаписи кривой время — изменение веса. При этом, несмотря на применение аналитических весов вместо пружинных Мак-Бэйна, способ оказался и более простым и более чувствительным. Предложен метод плавающего сосуда, в верхней части которого находится чашечка с сорбентом, так что ход процесса можно регистрировать по степени погружения «поплавка» в соответствии с законом Архимеда и, наконец, разработан динамический метод, особенно пригодный для измерения скоростей адсорбции из потока. Все это позволило установить простую формулу расчета объема

вещества (V_n), необходимого для образования мономолекулярного слоя на поверхности адсорбента, зная адсорбционный объем (V) и отношение равновесного и исходного давления (p/p_0):

$$V_n = V\left(1 - \frac{p}{p_0}\right),$$

была также установлена связь дифференциальной теплоты адсорбции с теплотой испарения сорбируемого вещества и с кривой упругости его насыщенного пара. В конечном итоге, привлекая методы статистической физики, удалось показать, что изотерма адсорбции Лэнгмюра не связана с обязательным предположением о локализации адсорбции на дискретных центрах.

Акад. Э. Шулек, совместно с Е. Пунгор и Е. Тромплер, доложил о новом разработанном методе титрометрического газоанализа; сконструированный им прибор позволяет быстро отбирать пробы одновременно газовой и жидкой фазы с целью последующего микрохимического объемного анализа каждой из проб. Для стандартизации метода были взяты смеси этилового и метилового спиртов заранее известного состава. Последующее изучение смесей указанных спиртов с водой дало возможность проанализировать отклонение этих систем от закона Рауля. Было высказано предположение, что наблюдаемые отклонения исследованных реальных систем от идеальных законов для растворов объясняются химическими особенностями строения жидких фаз.

Акад. Л. Эрдеи, совместно со своими сотрудниками из Технического университета г. Будапешта: Е. Баньяи, Д. Ради и Э. Залаи, представил несколько докладов, посвященных синтезу и применениям некоторых редоксиндикаторов типа вариаминсиних. Получены новые производные вариаминового синего с 2-сульфанилидом, 2-сульфанизидидом и др., а также продукты замещения в ядре вариамина. Изучение процессов их окисления с одновременным электрометрическим измерением окислительно-восстановительного потенциала позволило установить механизм протекающих реакций и его зависимость от pH растворов. Авторы с успехом применили для окислительно-восстановительного титрования раствор аскорбиновой кислоты в ледяной уксусной кислоте, определяя таким образом элементарный бром, двухвалентную ртуть, четырехвалентный свинец, шестивалентный хром и др.

Акад. А. Бузаг (Научный университет г. Будапешта) доложил о влиянии замораживания на свойства коллоидов. При замораживании золей с последующим их оттаиванием или не наблюдается изменений или происходит коагуляция. Последняя в зависимости от условий опыта (природа и концентрация золя, скорость и глубина охлаждения) может быть обратимой или необратимой. Характер коагуляции определяется накоплением частиц и явлением адгезии. В связи с этим докладчик указал на применимость теории непрерывности Оствальда — Бузага в случае изменения стабильности золя при замораживании. Замораживание гелей при определенных условиях содействует пептизации, а в некоторых случаях вызывает и дезагрегацию. Это явление докладчик объяснил образованием лиосферы у коллоидных частиц и на основании экспериментальных данных рассмотрел влияние воды, содержащейся в геле, на указанный процесс пептизации.

В области органической химии был представлен ряд интересных докладов. Акад. Д. Брукнер и Й. Ковач (Научный университет г. Будапешта) сообщил о результатах синтеза полипептида γ-поли-α-глутаминовой кислоты (мол. вес. 9000):

$$\underset{\displaystyle\text{CH}}{\overset{\text{COOH}}{|}} - CH_2 - CH_2 - CO - \left[- HN - \underset{\displaystyle\text{CH}}{\overset{\text{COOH}}{|}} - CH_2 - CH_2 - CO - \right]_n -$$

$$- NH - \underset{\displaystyle\text{CH}}{\overset{\text{COOH}}{|}} - CH_2 - CH_2 - COOH$$

Для синтеза полиглутаминовой кислоты, имеющей α- и γ-глутаминовые связи, с преобладанием последних был использован метод авторов — транспептидация $\alpha \rightleftarrows \omega$ и перевод в медные комплексы, во избежание рацемизации. Синтезированное вещество по своим свойствам соответствовало природной α-полиглутаминовой кислоте, выделенной из питательной среды Bac. subtilis (капсильный штам Bac. anthracis).

Л. Мештер (Технический университет г. Будапешта) доложил работу, посвященную изучению новых азотсодержащих производных сахаров (формазаны сахаров, фенилгидразиды тиоальдоновой кислоты и пр.). Формазан-реакция, открытая в 1951 г. венгерскими химиками Г.Земплен и автором доклада, состоит в воздействии на углевод вначале фенилгидразина, а затем анилина, диазотированного в пиридине; она широко применяется как по отношению к простым углеводам, так и к продуктам окисления иодной кислотой различных полисахаридов (целлюлозы, декстрина, инсулина и др.). Образованные формазаны разделялись методом

бумажной хроматографии. Во многих случаях удалось доказать альдегидное строение фенилгидразонов. В реакции участвуют лишь альдегидфенилгидразоны с открытой цепью. Кетозы не образуют формазанов.

Л. Варга (Научно-исследовательский фармацевтический институт в Будапеште) сообщил о синтезе новых производных углеводов с цитостатическим действием. Изучены производные углеводов, содержащие этиленимино-, β-хлорэтиленамино- или β-дихлордиэтиламиногруппы. Были синтезированы следующие соединения: 1,2-изопропилиден-6-этиленимино-6-дезокси-α-глюкофураноза ($C_{11}H_{19}O_5N$, т. пл. 131—132°); 1,6-бис-этиленимино-1,6-дезокси-3,4-изопропилиден-*d*-маннит ($C_{13}H_{24}O_4N_2$); 1,6-бис-(β-хлорэтиламино)-1,6-дезокси-*d*-маннитдихлоргидрат ($C_{10}H_{22}O_4N_2Cl \cdot 2HCl$, т. пл. 240—241°); амид-β-хлорэтил-*d*-глюконовой кислоты ($C_8H_{16}O_6 \cdot HCl$, т. пл. 144—145°); β-хлорэтиламид-*d*-глюкосахарной кислоты ($C_{10}H_{18}O_6N_2Cl_2$, т. пл. 172—174°) и др. Установлено, что некоторые из этих веществ имеют резко выраженное цитостатическое действие и интересны как эффективные противораковые средства.

Й. Киш (Лесной институт г. Шопрон) доложил о результатах исследования по стереохимии аминоспиртов и, в частности сфингозина, выделенного из нервных тканей животных; им получен из *d*-эритро-1-амино-2,3-диоксилактона масляной кислоты синтетический сфингозин, отвечающий природному продукту, имеющему строение *d*-эритро-2-амино-транс-октадецен-4-диола-1,3. Установлено, что в таких природных сфингогалактозидах, как френозин и керозин, галактоза связана в α-положениях. Автором синтезированы также 2*n*-френозин и 2*n*-керазин, идентичные с выделенными из природных сфингогалактозидов восстановлением нервона и оксинервона.

Доклады, заслушанные на технологической секции Конгресса, касались вопросов технологии удобрений, переработки венгерских бокситов, электролитического осаждения галлия из растворов, полученных при переработке бокситов, расчета колонн непрерывного действия для парциального окисления метана, получения высококачественных смазочных масел и т. д.

Значительный интерес вызвал доклад Д. Турзо и Л. Ковач (Научно-исследовательский институт искусственного волокна в Будапеште) о получении винилхлорида из газов, образующихся при парциальном окислении метана. Независимо от работы Линя и Кобе, опубликованной в 1954 г., и в отличие от их условий, применялась газовая смесь состава: C_2H_2 — 8%; H_2 — 53%; CO — 25%, CH_4 — 3%; CO_2 — 2%; HCl — 9%. На избранном катализаторе, который работал свыше 300 час. без всякого отравления, достигается на 99—100% превращение ацетилена в хлористый винил.

Акад. Г. Фодор (Университет в г. Сегед), Л. Бероги и Ф. Каллаи (Научно-исследовательский институт промышленности органической химии в Будапеште) сделали доклад об успехах венгерских химиков в области химии фурана. Работы проводились в следующих основных направлениях: 1) Гидрирование фурфурола при атмосферном давлении на модифицированном катализаторе Адкинса с получением фурфурилового спирта, метилфурана и тетрагидрометилфурана; 2) окисление фурфурола до фуранкарбоновой кислоты и превращение последней в фуран; 3) получение алифатических соединений гидролитическим окислением кольца фурфурола. Таким путем приготовлены хлорбутанол, дихлорбутан, хлорпентанолы, дихлорпентан и другие продукты. Обнаружена трудность получения хлорзамещенных спиртов вследствие обратимости реакции:

$$\text{(тетрагидрофуран, O)} + HCl \rightleftarrows Cl-(CH_2)_4-OH \xrightarrow{HCl} Cl-(CH_2)_4-Cl$$

Акад. М. Фрейнд, Й. Батори и М. Эрди (Институт нефти и газа в г. Веспрем) доложили о методе депарафинирования нефтепродуктов экстрактивной кристаллизацией карбамидных производных. Вместе с нормальными парафинами выделяются и компоненты нафтенового и ароматического характера. При обработке легких парафинистых дистиллатов карбамидный продукт получается при помощи насыщенного водного раствора мочевины из масла, разведенного метилизобутилкетоном. Разложение аддукта также осуществляется водным раствором мочевины. Отделение церезина целесообразно производить твердым карбамидом в присутствии ацетонового увлажнителя. Метод проверен на промышленном оборудовании.

Все члены советской делегации выступили с докладами на соответствующих секциях Конгресса. Член-корр. АН СССР В. И. Спицын сделал доклад на тему: «Применение меченых атомов к исследованию химии комплексных соединений». член-корр. АН СССР А. Ф. Капустинский на тему: «Теплоемкость ионов в водном растворе» и доктор химических наук В. В. Козлов на тему: «О светочувствительных нитроселенсодержащих соединениях».

Активность участников Конгресса была высокой. Как правило, заслушанные доклады сопровождались оживленной и неформальной дискуссией. В конце работ Конгресса на коротком пленарном заседании выступил с заключительным словом вице-президент Венгерского химического общества академик Г. Фодор.

Доклады венгерских ученых показали, что исследовательские работы по химии проводятся в Венгрии в значительном числе научных учреждений и находятся на высоком научном уровне. В работах применяются многие современные методы исследования (различные физические и физико-химические методы анализа, термогравиметрия, бумажная хроматография, микрохимические методы, спектральные и рентгеноструктурные исследования). Однако практически еще совсем не используются радиоактивные и стабильные изотопы. Мало развито применение инфракрасной спектроскопии. Нет работ по электронной микроскопии и электронографии.

Исследования венгерских ученых химиков направлены в значительной степени на исследование процессов переработки отечественного природного сырья (уголь, бокситы, нефть). В этом отношении за последние 5 лет ими достигнуты серьезные успехи. Следует учитывать, что во время войны почти полностью были разрушены исследовательские лаборатории Венгрии. Сейчас они очень хорошо восстановлены и построено много новых научных учреждений. Обращает на себя внимание значительное число молодых участников Конгресса (приблизительно одна треть). За последние годы в Венгрии выращено большое количество молодых специалистов химиков; некоторые из них получили образование в СССР.

Наблюдение за работой Конгресса позволяет сделать вывод, что венгерские ученые имеют достаточный контакт с учеными других стран, как это видно из большого количества докладов иностранных делегатов на конгрессе.

Ввиду краткости пребывания в Венгрии, делегация смогла осмотреть лишь небольшое число научных учреждений. В Будапеште были посещены отдельные кафедры (институты, как их называют в Венгрии) Научного университета имени Этвёша (соответствующего нашим университетам), Технического университета (отвечающего нашей высшей технической школе), а также Институт органической технологии Министерства химической промышленности: в г. Веспрем — Химический университет и Научно-исследовательский институт нефти и газа; в г. Сегед — некоторые кафедры химического факультета университета. Делегация посетила также завод Тунгсрам в Будапеште, где ознакомилась с производством редких металлов — вольфрама и молибдена, а также различных электротехнических и радиотехнических изделий.

Осмотренные нами лаборатории высших учебных заведений Венгрии произвели благоприятное впечатление размерами своих рабочих площадей, количеством и качеством оборудования, квалификацией и числом сотрудников. Следует отметить, что высшие учебные заведения Венгрии, в особенности в Будапеште, были во время войны почти полностью разрушены. Сейчас они восстановлены на современной научно технической основе и в гораздо более широких масштабах, чем это было в довоенный период.

Нельзя не отметить также характерную черту подготовки химиков в Венгрии, состоящую в том, что общее химическое воспитание технологов и универсантов не отличается сколько-нибудь существенно в своих масштабах друг от друга. Специализация начинается только с девятого семестра и, таким образом, в Венгрии готовятся кадры инженеров и химиков широкого профиля. Подготовка инженера-химика заканчивается обычно выполнением дипломных работ научного характера и лишь примерно 20% студентов выполняют дипломные проекты.

На осмотренных нами кафедрах высших учебных заведений широко поставлено выполнение научно-исследовательских работ. Качество этих работ отвечает высоким требованиям современной науки и обеспечено оборудованием, изготовленным как в самой Венгрии, так и полученным из СССР, Чехословакии и других стран. Кафедры хорошо обеспечены штатом и лабораторной площадью. Для иллюстрации можно указать, что на кафедре неорганической химии Технического университета г. Будапешта, руководимой проф. Я. Простом, работает 23 преподавателя, а всего 35 сотрудников, включая сюда механика и стеклодувов, причем занимаемая кафедрой рабочая площадь составляет 1400 $м^2$ (14 лабораторных комнат) при наличии всего лишь 180 студентов-химиков на курсе. Обращает на себя внимание, что в Химическом университете Веспрема имеется отдельный корпус для полузаводского испытания химических процессов. Подобные благоприятные условия создают хорошие перспективы для развития химической науки в Венгрии.

Ниже дается краткая характеристика направлений деятельности важнейших химических научных учреждений в Венгрии, с которыми нам удалось познакомиться. Это, конечно, только небольшая часть венгерских лабораторий, развивающих исследования по химии.

В Научном университете им. Этвёша (Будапешт) кафедрой общей химии руководит проф. Б. Лендиель. На этой кафедре проводится изучение неорганических стекол с точки зрения применения их в качестве стеклянных электродов (зависимость электрохимических свойств стекол от состава, условий получения и т. д.). Другим направлением работ является синтез и определение физико-химических констант биуретовых комплексов металлов. Кроме того, выполняются исследования, связанные с созданием силиконовой промышленности в Венгрии. В частности, изучается следующая реакция получения силиконов:

$$SiCl_4 + CH_3AlCl_2 \rightarrow AlCl_3 + CH_3SiCl_3.$$

Кафедрой аналитической химии руководит акад. Э. Шулек, работающий по применению физико-химических методов в химическом анализе. Кафедрой физической химии заведует акад. Т. Эрдеи-Груз. Он совместно с акад. Г. Шай написал для научных и технических университетов двухтомный курс физической химии с учетом последних успехов науки. Кафедра проводит научные исследования в области электрохимии (изучение перенапряжения и других вопросов, связанных с механизмом электродных процессов). Кафедрой коллоидной химии и технологии коллоидов руководит акад. А. Бузаг. На протяжении ряда лет им изучаются явления образования и разрушения коллоидных систем, расширяются практические приложения коллоидной химии. Кафедрой органической химии в Научном университете руководит акад. Д. Буркнер, изучающий строение природных полипептидов и развивающий работы по их синтезу.

В Техническом университете Будапешта кафедрой неорганической химии заведует проф. Я. Прост, который проводит исследования в области электрохимии (полярография, кулометрический анализ, электроэндосмос, электрохимическая кинетика грубо дисперсных систем): он усовершенствовал технику полярографического анализа. На этой кафедре изучаются также способы получения силиконов, проводится физико-химическое исследование поведения двойных смесей.

Кафедрой общей и аналитической химии здесь руководит акад. Л. Эрдеи; он является специалистом по неорганической и аналитической химии и проводит исследования в нескольких направлениях: им сконструирована интересная установка для термогравиметрии, разработаны оригинальные способы люминесцентного титрования, изучаются новые индикаторы для окислительно-восстановительного титрования.

В Техническом университете Будапешта имеется объединенная кафедра физической химии и физики; она возглавляется акад. Г. Шай. Исследования кафедры посвящены изучению механизма физической адсорбции. В стадии освоения находится разработка методики применения инфракрасных спектров поглощения и эффекта Рамана — Мандельштама — Ландсберга для определения структуры химических соединений. Кафедрой органической химии руководит проф. Г. Земплен. Здесь проводятся исследования природных глюкозидов. Разрабатываются пути их синтеза, в частности глюкозидов группы бензалькумарона. Изучаются азотсодержащие соединения углеводородов, в том числе производные формазана. Проф. Д. Беке работает в области синтеза физиологически активных веществ, например адреналина, и установления строения алкалоидов, в частности котарнина.

Крупным центром научной работы по химии в Венгрии является химический факультет Сегедского университета. Кафедрой неорганической и аналитической химии заведует проф. З. Сабо, который проводит исследования в нескольких направлениях: кинетика газовых реакций, а именно — первых стадий окисления углеводородов; каталитические методы в аналитической химии; применение комплексных соединений в аналитической химии. В последнее время начато исследование реакций при помощи магнитных методов. З. Сабо интересуется также вопросами связи свойств элементов с положением их в периодической системе.

Кафедрой органической химии руководит акад. Г. Фодор. Научная работа кафедры сосредоточена в области стереохимии органических соединений (стереохимия азотистых веществ, тропановых алкалоидов, пиперидинового кольца, левомицетина и пр.). Проводится исследование фурана (гидрирование) и процессов окисления фурфурола. Изучение конфигурации углеродных соединений производится методами стереоспецифических реакций, какими являются: реакция ацильной миграции $\omega \rightarrow 0$; замыкание кольца 2-уреидо- и 3-уреидоспиртов; образование лактонной соли для доказательства конфигурации третичных аминоспиртов. В настоящее время осуществляются синтезы оптически активных третичных аминов, в частности 6-тропен-3-олов. В связи с этим разработан новый способ приготовления моноацильных производных диолов путем восстановления фенилуретанов оксикетонов, а затем термолизом ацилированных диолмоноуретанов.

На кафедре фармацевтической химии (руководитель проф. Э. Винклер) проводятся исследования различных органических соединений серы, в частности — превращения ароматических сульфохлоридов (восстановление и конденсация). Кафедрой общей и физической химии заведует проф. А. Киш. Основные направления исследований — изучение механизма абсорбции света, в частности комплексными соединениями; электрохимическое исследование начальных стадий коррозии металлов, кинетика некоторых реакций в растворах.

Значительная научно-исследовательская работа проводится в лабораториях Химического университета г. Веспрем. Это высшее учебное заведение соответствует нашим химико-технологическим институтам. Кафедрой общей и неорганической химии заведует доцент Е. Бодор. Исследования проводятся по химии металлоорганических соединений — карбонильных производных металлов, в частности — смешанных карбонилов (кобальта — ртути и др.). Полярографический метод применен для определения германия и изучения свойств металлоорганических соединений. Кафедрой неорганической технологии заведует проф. К. Полинский, специалист по химической технологии минеральных веществ.

Находящийся в Веспреме Научно-исследовательской институт нефти и газа (директор акад. М. Фрейнд) проводит исследования в области депарафинирования

дестиллатов смазочных масел (карбамидный метод). В Институте развиваются также работы по оксосинтезам с использованием окиси углерода и карбонила кобальта (И. Берти). Сконструирована полупроизводственная установка для получения контактным путем уксусной кислоты из метанола при высоком давлении с применением иода как промотора и воды как растворителя.

Ряд ценных исследований по химии проводится в Дебреценском университете (проф. Сарваш и др.), Научно-исследовательском химико-фармацевтическом институте в Будапеште (Л. Варга, Й. Коллонич и др.), в лабораториях Лесного института г. Шопрон (И. Киш), Научно-исследовательском институте защиты растений в Будапеште (К. Сабо), Научно-исследовательском институте искусственного волокна в Будапеште (Р. Бачкаи) и других научных учреждениях.

В заключение необходимо отметить, что прием, оказанный делегации Академии наук СССР Венгерским химическим обществом и венгерскими учеными, был исключительно сердечным и теплым. Венгерские химики единодушно выражали желание укреплять научные связи с советскими химиками, ближе знакомиться с опытом советской науки и шире использовать его.

Член-корр. *В. И. Спицын*
Член-корр. *А. Ф. Капустинский*
Доктор хим. наук *В. В. Козлов*

ПОПРАВКА

В № 3 журнала за 1956 г. на стр. 342 и 343 по вине редакции перепутаны подписи к фиг. 1 и 3.

Подпись под фиг. 3 относится к фиг. 1; подпись под фиг. 1 относится к фиг. 3.

27

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

Цена 10 руб. 50 коп.